RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 maggio 1910.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XVII del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Anche questa Nota, come la XV, tratta di esperienze che avevamo incominciato molti anni addietro e che ora abbiamo ripreso. Già nella nostra prima Nota [1] avevamo accennato che il *benzofenone*, come il chinone, è un composto che per azione della luce subisce con la massima facilità un processo di riduzione e che non è solamente l'alcool ma molte altre sostanze organiche che lo trasformano in benzopinacone. Più tardi, nella nostra quinta comunicazione [2], riprendendo la ricerca, l'abbiamo estesa anche agli idrocarburi ed abbiamo trovato che col cimolo il benzofenone si trasforma del pari in benzopinacone, aggiungendo che per scoprire l'alterazione patita dal cimolo era necessario ripetere l'esperienza su più larga scala. Recentemente di questi studî si è occupato anche il prof. Paternò ed in quanto segue metteremo in evidenza i suoi risultati comparandoli coi nostri.

Benzofenone e Cimolo. — Alla luce venne esposta una soluzione di 50 gr. di benzofenone in 50 di *p*-cimolo, durante il periodo estivo autunnale. Si ritrova il tubo riempito di cristalli. Questi che sono formati, come era da aspettarsi dalla nostra prima esperienza, da *benzopinacone*, furono

(1) Questi Rendiconti, vol. 10, I, pag. 98 (1901).
(2) Ibid. vol. 12, I, pag. 238.

raccolti su filtro e lavati con etere petrolico; se ne ebbero 33 gr. Il liquido filtrato (64 gr.), alquanto viscoso, venne distillato in corrente di vapore: da principio passa un olio formato prevalentemente dal cimolo, ma poi le goccioletto oleose si cominciano a solidificarsi. Raccolto su filtro, liberato dall'olio aderente su piastra assorbente e poi cristallizzato dall'alcool, questo prodotto si presenta in pagliette fondenti a 159° che hanno la composizione

$$C_{20}H_{26}.$$

Esso sarà un *diciminile*. Cannizzaro e Rossi [1] ottennero un diciminile dall'alcool cuminico, che naturalmente non possiamo dire se identico al nostro.

Ma la parte maggiore di questo idrocarburo è contenuta nel residuo della distillazione con vapore, che ha l'aspetto resinoso.

Distillando a sua volta questa massa (35 gr.) alla pressione di 12 mm., passa prima intorno a 173° una materia oleosa, ma poi una parte che si solidifica. Questa, liberata dall'olio e purificata dall'alcool, si mostrò identica al prodotto già descritto.

Dalla parte oleosa, non ci fu possibile ottenere altre sostanze all'infuori del benzofenone, che venne separato per mezzo del semicarbazone. Il prof. Paternò [2], che ripetè anche egli la nostra vecchia esperienza non ebbe il diciminile forse perchè operò su di una troppo piccola quantità di materia prima, ma poi che egli si ripromette di ritornare sull'argomento gli abbandoniamo volentieri l'ulteriore studio dei prodotti che si formano in questa reazione.

Resta stabilito per ora soltanto che il cimolo agendo alla luce col benzofenone lo riduce in parte a benzopinacone, trasformandosi in diciminile.

Benzofenone e toluolo. — Il miscuglio esposto alla luce conteneva 30 gr. di benzofenone sciolti in 45 gr. di toluolo. Durante l'esposizione nei mesi di estate-autunno, si erano depositati in grande quantità i cristalli del *benzopinacone*, che vennero separati per filtrazione e trattamento con etere petrolico (15 gr.). Il filtrato alquanto viscoso, fu distillato a vapore, raccogliendo separatamente le prime porzioni, che sono formate prevalentemente dal toluolo rimasto inalterato; le ultime invece si solidificano in parte. Raccolte su filtro e liberate su piastra porosa dall'olio aderente costituivano una materia solida, che fondeva a circa 28°. Essa conteneva però del benzofenone trascinato anche esso dal vapore. Per eliminarlo lo abbiamo trasformato nel suo semicarbazone: la parte solida venne trattata a questo scopo in soluzione acetica con cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico; versando poi il tutto nell'acqua, si separò una sostanza oleosa, che dopo qualche

[1] L. Annalen, vol. 121; pag. 251.

[2] Paternò e Chieffi, Gazz. chimica, 39, II, pag. 429.

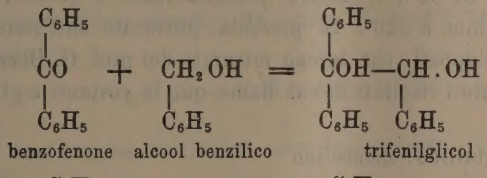
tempo divenne cristallina; seccata nel vuoto ed estratta ripetutamente a freddo con etere, rimase indietro una polvere che purificata dall'alcool venne riconosciuta pel semicarbazone del benzofenone (p. f. 168°). La parte asportata dall'etere e purificata dall'alcool fondeva a 52°. Essa aveva la composizione

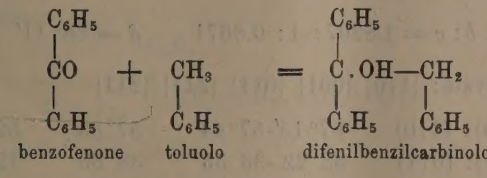
$$C_{14}H_{14}$$

È assai probabile che questo idrocarburo sia identico al *dibenzile* scoperto pure da Cannizzaro e Rossi (1), pel quale questi autori dànno il punto di fusione 51,5-52°,5.

Il residuo della distillazione è una materia resinosa (20 gr.) che ripresa con etere e, dopo eliminato questo, umettata con alcool metilico a poco a poco cristallizza. Essa venne digerita a freddo con etere petrolico, che ne asportò la parte resinosa, ed il residuo (10 gr.) purificato dall'etere petrolico bollente. Si ottennero così prismetti raggruppati, che fondevano a 88-89°; a 11 mm. la sostanza bolle senza scomporsi a 222°. Essa è il *difenilbenzilcarbinolo* (2) che in questa reazione è stato ottenuto anche dal prof. Paternò (3) col punto di fusione 79-82°.

Come si vede l'azione del toluolo sul benzofenone corrisponde a quella di quest'ultimo sull'alcool benzilico da noi descritta nella nostra quinta Nota (4). Anche in questo caso il benzofenone viene in parte ridotto a benzopinacone, ma si forma inoltre un prodotto di addizione: il trifenilglicol di Gardeur.





A questo tipo appartengono anche le altre reazioni studiate dal prof. Paternò, di alcune delle quali diremo più avanti, e cioè la formazione dei prodotti che si ottengono dal benzofenone rispettivamente coll'etilbenzolo,

(1) L. Annalen, vol. 121, pag. 250 e Beilstein II, 232 e Ergängüns band II, 112.

(2) Vedi C. Hell e Fr. Wiegandt, che danno il p. f. 88-89° corrispondente al nostro. Berichte, 37, pag. 1430.

(3) loc. cit.

(4) Questi Rendiconte, vol. 12, II, pag. 235 e Gazzetta chimica 34, II, pag. 132.

col propilbensolo, colpa raxilolo, col difenilmetano, coll'acido α-toluico [1], che nel caso più semplice corrispondono all'azione dell'acetone sull'alcool metilico da noi recentemente descritta [2]. Anche il prodotto di addizione ottenuto dal Benrath [3] dalla chinaldina e l'aldeide benzoica si forma per un simile processo. Non ci sembra però giustificato il concetto che più o meno chiaramente traspare dalle recenti pubblicazioni del prof. Paternò, che cioè le reazioni fotochimiche da lui descritte siano essenzialmente diverse dalle nostre.

Benzofenone ed etilbenzolo. — Alla luce venne esposta una soluzione formata da 45 gr. di benzofenone e 70 di etilbenzolo, che fu elaborata in modo analogo al caso precedente. Si separarono 22 gr. di benzopinacone. La parte liquida distillata con vapore acqueo dette oltre all'etilbenzolo inalterato, un prodotto solido, che purificato dall'alcool si presentò in grossi cristalli fondenti a 128-129°. Esso è l'idrocarburo.

$$C_{16}H_{18}$$

ottenuto dal prof. Paternò [4] pel quale dà il punto di fusione 124-125°.

Della parte che resta indietro, col trattamento già descritto, abbiamo separato il prodotto d'addizione

$$C_{13}H_{10}O + C_8H_{10} = C_{21}H_{20}O,$$

che è stato pure osservato dal prof. Paternò. Egli dà per questo corpo il punto di fusione 87-90°; il nostro prodotto fonde a 88-90°, e bolle, alla pressione di 11 mm. a 226°. Si presenta, purificato dall'etere petrolico, in cristalli bene sviluppati, che furono misurati del prof. G. Boeris. Egli ci comunica gentilmente i risultati di cui diamo qui le costanti e gli angoli fondamentali:

Sistema cristallino: monoclino

$$a : b : c = 1{,}8207 : 1 : 0{,}6671 \qquad \beta = 86° 11'$$

Forme osservate: {110} {001} {011} {211} {$\bar{2}$11}

(110): ($\bar{1}$10)	57° 15′-57° 44′	57° 33′	32
(011): (011)	33 22 -33 55	33 39	12
(001): (110)	87 41 -88 27	88 10	14

Anche noi riteniamo che questo corpo sia un carbinolo, di cui però in considerazione delle ricerche del prof. Paternò non abbiano studiato ulteriormente la costituzione; diremo soltanto che per riscaldamento in tubo a 300°

(1) loc. cit. e Rendiconti Soc. chimica italiana, II, vol. 1, pag. 301.
(2) Questi Rendiconti, vol. 19, II, pag. 364.
(3) Journal für practische Chemie N. F. vol. 73, pag. 384.
(4) loc. cit.

esso si scinde in parte nei componenti, ma dà inoltre un idrocarburo cristallizzato in tavole rombiche, dal punto di fusione 88°, che ha la composizione

$$C_{21}H_{20}O—H_2O = C_{21}H_{18}.$$

Benzofenone e paraxilolo. — La soluzione di 70 gr. di benzofenone in 100 di paraxilolo esposta durante i mesi estivo-autunnali, si comporta come la precedente. Abbiamo anche qui separato in notevole quantità (61 gr.) il benzopinacone. La parte liquida dà in corrente di vapore un distillato, in cui è contenuto un idrocarburo della formola

$$C_{16}H_{18},$$

che, purificato dall'alcool metilico, si presenta in squamette fusibili a 82-83°; prodotto pure ottenuto dal prof. Paternò col punto di fusione 85-86°. Esso è identico, come egli fa giustamente osservare, al *dimetildibenzile* di Moritz e Wolffenstein (1).

Il residuo della distillazione con vapore acqueo, d'aspetto resinoso, subì lo stesso trattamento quale venne descritto pel prodotto che si ha col toluolo, cioè prima con alcune goccie di alcool metilico e poi, sempre a freddo, coll'etere petrolico. La resina si scioglie in parte in quest'ultimo e resta indietro una polvere bianca, che, purificata ripetutamente dall'etere petrolico bollente, si trasforma in una sostanza cristallizzata in rosette, fusibili a 113°. Distillata alla pressione di 24 mm., bolle a 258-260° e fonde a 113°.

La sua composizione corrisponde anche in questo caso a quella di un prodotto d'addizione

$$C_{13}H_{10}O + C_8H_{10} = C_{21}H_{20}O.$$

La sua costituzione dovrebbe esser la seguente, in analogia coi fatti finora accertati:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C.OH—CH_2.C_6H_4.CH_3. \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Ma noi non intendiamo insistere ulteriormente su questo argomento.

Acetone e toluolo. — Per ultimo accenneremo che anche l'acetone agisce alla luce col toluolo, lo studio in proposito non è però esaurito. Abbiamo esposto una soluzione di 58 gr. di acetone in 92 di toluolo durante i mesi di estate ed autunno. Il prodotto venne distillato prima a b. m. e poi a

(1) Questi autori dànno per il loro prodotto il punto di fusione 82°. Vedi Berichte 32, 2532.

pressione ridotta. Resta indietro un residuo che dopo qualche tempo in parte cristallizza.

La parte volatile alla pressione di 35 mm. è formata precipuamente da toluolo bollente a 111°.

Il residuo venne liberato su piastra porosa dall'olio aderente e purificato dall'alcool. Si ebbero laminette fusibili a 52° della composizione del *dibenzile*, $C_{14}H_{14}$.

In questa ricerca siamo stati aiutati dal dott. Luigi Vecchiotti a cui porgiamo i nostri ringraziamenti.

Chimica. — *Azione dei nitroso derivati sui composti non saturi* (1). Nota del Corrispondente A. Angeli, del dott. Luigi Alessandri e Raffaello Pegna.

Ancora qualche anno addietro venne accennato che la biossiammoniaca (2) al pari degli altri composti che l'azoto forma con l'idrogeno e con l'ossigeno può reagire anche sulle sostanze contenenti legami multipli.

Dobbiamo però subito dire che nello studio ulteriore di queste reazioni abbiamo incontrato delle difficoltà, le quali dipendono dalla natura dei prodotti che si formano ed in parte anche dal prezzo elevato delle sostanze che a tale scopo sono necessarie.

Per tale motivo, allo scopo di orientarci, in modo almeno approssimato, sull'andamento probabile della reazione ci siamo decisi ad eseguire alcune esperienze preliminari col nitrosobenzolo, il quale si può riguardare come l'etere fenico nella sua forma anidridica:

$$C_6H_5 . NO \qquad H . NO$$

e con la quale anche in altre trasformazioni presenta una notevole analogia di comportamento.

Il caso ha voluto che le nostre previsioni ricevessero una conferma prima ancora che ci decidessimo alla scelta dei composti non saturi che dovevano formare l'argomento dei nostri studî. Avendo infatti preparato alcuni grammi di nitrosobenzolo lo racchiudemmo in un tubo da saggio con un tappo di gomma elastica; dopo qualche giorno il tappo si è rammollito ed in seguito divenne semifluido tanto da colare sul nitrosobenzolo sottostante. In seguito alle belle ricerche di Harries, la gomma elastica deve venir considerata come un composto contenente doppî legami: e come a suo tempo dimostrerà meglio

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.

(2) Memorie Lincei (1905), pag. 83.

uno di noi, la sostanza da noi ottenuta è da considerarsi come un prodotto di azione del nitrosobenzolo sulla gomma elastica e precisamente sui doppî legami che in essa sono presenti.

Notati questi fatti, prendemmo in esame il comportamento di alcuni composti non saturi di natura più semplice e più facilmente accessibili e come tali scegliemmo i derivati allilici e propenilici: anetolo, isosafrolo, safrolo e l'etere etilico dell'eugenolo. Nei due primi il nitroso benzolo si scioglie lentamente per dare liquidi bruni, densi da cui finora non ricavammo prodotti definiti. Negli altri invece a catena laterale allilica la reazione procede in modo del tutto diverso: sciogliendo infatti nitrosobenzolo nel safrolo e riscaldando anche lievemente a bagno maria, essa diviene talmente violenta da porre il liquido in ebullizione. Se però si opera a freddo ed al riparo dalla luce, allora il nitrosobenzolo lentamente si scioglie colorando il liquido nel solito color verde caratteristico, ma prima ancora che il nitroso derivato sia scomparso si vedono apparire altri cristalli aghiformi: la loro quantità va aumentando, tanto che dopo qualche giorno il tutto si è rappreso in una massa cristallina semisolida.

Il prodotto che per tal modo si ottiene si presenta in cristalli colorati intensamente in giallo e all'analisi fornì numeri che conducono alla seguente composizione e grandezza molecolare:

$$C_{16}H_{13}NO_3 .$$

Esposto alla luce assume rapidamente un colore rosso bruno ed allora si sviluppa nitrosobenzolo (1). Contemporaneamente si formano piccole quantità di carbilammine che vennero riconosciute dal loro odore caratteristico. La sostanza fornisce nitrosobenzolo anche per azione dei mezzi ossidanti: questo fatto dimostra che nel nuovo composto l'atomo di azoto è sempre unito direttamente al suo atomo di ossigeno.

Ossidato con permanganato di potassio in soluzione alcalina fornisce acido piperonilico: ciò prova, come era facilmente prevedibile, che il nucleo aromatico non prende parte alla reazione.

Per azione degli acidi minerali diluiti il composto viene trasformato in un isomero, solubile negli idrati alcalini: evidentemente si tratta di una migrazione dell'atomo di ossigeno dall'azoto al carbonio, analoga a quella che si compie nella trasformazione della fenilidrossilammina a p. amminofenolo: e ciò trova una conferma nel fatto che l'isomero per azione del clo-

(1) Dalle nostre osservazioni risulta che questo è un carattere generale degli eteri N-fenilici delle ossime. Il derivato che si ottiene dall'aldeide cinnamica e che venne descritto (Plancher e Piccinini, Questi Rendiconti (1905), vol. 14, II, pag. 36) sotto forma di sostanza che facilmente si altera, si conserva invece perfettamente quando venga tenuto al riparo della luce. Ci riserbiamo di studiare i prodotti che si formano assieme al nitrosobenzolo.

ruro di benzoile fornisce subito l'etere dibenzoilico del p. amminofenolo: questo isomero deve venire dunque considerato come una base di Schiff; esso però dagli acidi viene idrolizzato con grande difficoltà e solamente in piccolissima parte; tanto che per questo mezzo riuscimmo ad avere soltanto minime quantità di un prodotto un po' volatile in corrente di vapore, non azotato. In maggior copia riuscimmo a prepararlo da un'ossima:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_3 : NOH$$

che si forma per azione dell'idrossilammina sul composto giallo primitivo. Nel liquido, in cui si è formata, facendo passare una corrente di vapore si ottiene anilina. In tal modo lo stesso residuo azotato si è potuto staccare sotto tre diverse forme: nitrosobenzolo, p. amminofenolo ed anilina. Questa ossima, in soluzione alcoolica, scolora immediatamente il permanganato e per ciò deve contenere un doppio legame nella catena laterale: per azione dell'acido nitroso sviluppa protossido di azoto e fornisce il composto non azotato identico a quello cui ora abbiamo accennato. Il prodotto così ottenuto, come si vedrà più avanti, si deve considerare come un'aldeide che non può essere che la seguente:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH = CH - CHO .$$

Essa fonde nettamente a 84°; la stessa è stata descritta tempo addietro da Ladenburg (1), che le assegna il punto di fusione 70°. Nel dubbio che si trattasse di uno stereoisomero, ripetemmo l'esperienza di Ladenburg ed arrivammo ad un prodotto che presenta gl'identici caratteri di quello da noi preparato. Evidentemente la sua sostanza conteneva piccole quantità di piperonalio.

In base a questi risultati si affacciò subito l'idea che il prodotto ottenuto per azione del nitrosobenzolo sul safrolo fosse da considerarsi come un etere fenilico dell'ossima cui viene generalmente assegnata la struttura:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH = CH . \underset{\diagdown O \diagup}{CH - N} . C_6H_5 .$$

Ovvero più probabilmente, come ha dimostrato lo scorso anno uno di noi (2)

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH = CH . CH = \underset{\|}{N} . C_6H_5 .$$
$$O$$

Se la nostra ipotesi era giusta, allo stesso prodotto si doveva arrivare anche col metodo di sintesi generale che serve a preparare queste sostanze: infatti facendo reagire l'aldeide da noi ottenuta sopra la fenilidrossilammina

(1) Berliner Berichte, XXVII, 3°, 2958.

(2) Questi Rendiconti (1909), vol. XVIII, 2° sem., pag. 40.

si ha un composto identico a quello preparato per l'altra via: molto probabilmente la fenilidrossilammina in questo caso reagisce nella forma tautomera di ossido:

$$(CH_2O_2).C_6H_3.C_2H_2:CHO + H_2N.C_6H_5 =$$
$$= H_2O + (CH_2O_2)C_6H_3.C_3H_3:N.C_6H_5 \,.$$
$$\qquad\qquad\qquad

Parte sperimentale.

Azione del nitrosobenzolo sul safrolo. — Si mescolano quantità equimolecolari di nitrosobenzolo e di safrolo; si lascia a sè all'oscuro tenendo immerso il recipiente nell'acqua per evitare possibili riscaldamenti: dopo quattro o cinque giorni si raccoglie sul filtro alla pompa la massa cristallina gialla-bruna formatasi, si lava bene con benzolo e poi si purifica cristallizzandola dall'alcool. Si ottiene così una bella sostanza gialla-dorata in cristalli aghiformi che fondono a 193°, pochissimo solubili in benzolo, poco in etere a freddo, poco in alcool anche all'ebullizione. A caldo gli alcali la decompongono, si scioglie per riscaldamento in acido solforico diluito con colorazione rossa-aranciata e per raffreddamento cristallizza una sostanza rossa che descriveremo in seguito. Il composto, purchè conservato all'oscuro, è molto stabile; seccato nel vuoto fornì i seguenti dati analitici:

I. gr. 0,1553 di sostanza, diedero gr. 0,4098 di CO_2 e gr. 0,0698 di H_2O.
II. gr. 0,2025 di sostanza, diedero cc. 9,1 di azoto a 12° e 766 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{13}NO_3$
	I	II	
C	71,97	—	71,91
H	4,99	—	4,87
N	—	5,42	5,24

La determinazione crioscopica del peso molecolare della sostanza, usando come solvente l'acido acetico, dette i seguenti risultati:

	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{13}NO_3$
I.	0,91	0°,13	273	267
II.	1,83	0°,26	274	»

Dal liquido in cui si è formato il composto si separa il safrolo inalterato distillando in corrente di vapore: insistendo nella distillazione si nota che ad un certo punto comincia a passare un olio giallo che cristallizza e vien riconosciuto per azoossibenzolo; dall'olio bruno residuo della distillazione si ottiene infatti una notevole quantità di azoossibenzolo, che, purificato dall'alcool, fonde a 36°.

gr. 0,1178 di sostanza, diedero cc. 14,1 di azoto a 13° e 765 mm

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}NO_2$
N	14,38	14,14

Azione degli acidi minerali diluiti. — 4 gr. della sostanza gialla descritta si sciolgono in cc. 360 circa di acido solforico al 25 % bollente, si filtra per separare la soluzione da un po' di resina che si forma: per raffreddamento cristallizza un composto in fiocchi rossi; si raccoglie sul filtro alla pompa, si lava con poca acqua e si cristallizza ripetutamente da molto alcool. Fonde a 174°; sulla lamina di platino brucia mandando odore di prodotti solforati; disciolto in eccesso di acido cloridrico dà con soluzione di nitrato di bario un precipitato di solfato di bario: si tratta dunque di un solfato (1). Si discioglie facilmente negli idrati alcalini con colorazione gialla; questa soluzione imbrunisce all'aria e con anidride carbonica dà un precipitato giallo ocra: evidentemente la base di Schiff che si libera. Onde prepararne una certa quantità pura per l'analisi, si stempera in un mortaio il composto rosso con soluzione di carbonato sodico fino a completa sparizione del color primitivo: la polvere gialla, che così si ottiene, si lava bene con acqua e cristallizzata diverse volte dallo xilolo si separa in cristalli massicci rossi-rubino, che fondono a 195°.

gr. 0,2010 di sostanza diedero cc. 9,2 di azoto a 19° e 764 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{13}NO_3$
N	5,38	5,24

Questa base di Schiff a differenza dell'isomero descritto è stabile anche alla luce solare diretta. In alcool è molto solubile, in benzolo si scioglie un poco all'ebullizione, nello xilolo è assai più solubile.

Azione del cloruro di benzoile sopra la base di Schiff. — Un poco di solfato si scioglie in eccesso di soda caustica al 10 % e si sbatte aggiungendo cloruro di benzoile fino a che se ne senta nettamente l'odore: il prodotto che si separa si bolle con alcool e si purifica cristallizzandolo dallo xilolo in cui è poco solubile anche a caldo e si ottengono così fini aghetti incolori che fondono a 229°.

I. gr. 0,1955 di sostanza diedero gr. 0,5414 di CO_2 e gr. 0,0863 di H_2O.
II. gr. 0,2225 di sostanza diedero cc. 9 a 15° e 754 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{30}H_{18}NO_3$
	I	II	
C	75,53	—	75,71
H	4,90	—	4,73
N	—	4,75	4,42

(1) Per altri sali colorati di basi di Schiff, cfr. Central Blatt, 1910, I, 1427 e Berliner Berichte, XVII, 2°, 2117.

Partendo da paramminofenolo e facendo reagire nelle stesse condizioni il cloruro di benzoile si è ottenuto un composto che possiede i medesimi caratteri fisici e che fonde alla stessa temperatura anche mescolato con quello ottenuto nel modo precedentemente descritto.

Ad una scissione idrolitica del tutto analoga per azione del cloruro di benzoile su di una base di Schiff arrivavano già Garzarolli e Thurnlack attraverso un prodotto d'addizione instabilissimo ottenendo dalla benzilidenanilina la fenilbenzammide (1).

Azione degli acidi minerali sulla base di Schiff. — Sciogliendo a caldo il composto giallo (p. f. 193°) in acido solforico diluito, avevamo osservato che insistendo nell'ebullizione si separava un olio che presto si resinificava e nello stesso tempo si avvertiva un odore simile a quello del piperonal: onde separare il prodotto volatile che si formava si pose in 25 cc. di acido solforico 25 % gr. 1 di sostanza gialla (p. f. 193°) e si distillò in corrente di vapore: passarono prima poche goccie oleose e quindi delle pagliette bianche che fondevano a 82°; l'acqua con cui erano passate, estratta con etere, fornì un'altra piccola quantità dello stesso composto, ma pur insistendo a lungo nell'ebullizione e nella distillazione non se ne raccolsero in complesso che piccole quantità. La preparazione di questo prodotto, le sue proprietà e l'identificazione come aldeide biossimetilencinnamica saranno esposte in seguito. Dalla soluzione solforica, cristallizza per raffreddamento molto solfato inalterato: altrettanto stabile all'azione degli acidi trovò già Georg Peine l'anilide dell'aldeide cinnamica (2).

Azione dell'idrossilammina. — L'idrossilammina agisce con grande facilità, tanto in soluzione alcoolica e neutra, come anche in soluzione acetica. In tal modo si perviene ad un miscuglio di ossime: nel primo caso tre isomeri; nel secondo due. Evidentemente queste isomerie sono dovute in parte al gruppo isonitroso ed in parte al doppio legame prossimo al residuo aldeidico: in tal modo la teoria fa prevedere quattro forme delle quali finora ci fu possibile caratterizzarne tre che indicheremo coi nomi:

α-ossima	p. fus.	195°
β-ossima	»	191°
γ-ossima	»	155°

Crediamo che questo sia il primo caso in cui venne constatata tale isomeria per le aldeidi non sature:

$$R . CH = CH . COH$$

infatti dall'aldeide cinnamica finora ne vennero preparate solamente due.

(1) Berliner Berichte, 32, II, 2277.
(2) Berliner Berichte, 17, II, 2118.

Facendo reagire il composto giallo con una molecola d'idrossilammina, una parte del prodotto rimane inalterato e perciò giudicammo opportuno impiegare un eccesso di reattivo; alla soluzione in alcool di gr. 2 del composto giallo si aggiunge una soluzione acquosa di gr. 0,7 di cloridrato d'idrossilammina e di gr. 0,6 di carbonato sodico. Si bolle a ricadere per un'ora, si evapora poi la maggior parte del solvente e si aggiunge eccesso d'acqua; il precipitato che si forma si raccoglie sul filtro, si lava con acqua: il filtrato è torbido ed all'aria manda odore di nitrosobenzolo probabilmente perchè tien disciolto fenilidrossilammina: nell'olio che si separa si riscontra l'anilina. Il prodotto separato si scioglie in poco alcool e la massa cristallina, che si ottiene per raffreddamento, si purifica dal benzolo. Il composto è in aghi sottilissimi, allungati, splendenti, che fondono a 195°; poco solubile in benzolo anche a caldo; un po' più solubile in alcool bollente.

gr. 0,0858 di sostanza diedero cc. 5,5 di azoto a 18° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9NO_3$
N	7,55	7,33

In seguito vennero fatte reagire una molecola del prodotto e tre d'idrossilammina: alla soluzione alcoolica di gr. 2 di questo si aggiunge una soluzione acquosa di gr. 6 di cloridrato d'idrossilammina e di gr. 4,5 di carbonato sodico; il liquido subito si decolora e per leggero riscaldamento si ha un abbondante svolgimento di gas (protossido d'azoto); si bolle poi a ricadere per un'ora, si distilla la maggior parte dell'alcool e s'aggiunge eccesso d'acqua: il filtrato, reso alcalino, e dopo aggiunta di biossido di manganese per distillazione in corrente di vapore fornisce anilina. Il prodotto cristallino che si ottiene è una mescolanza di due ossime, che si lascian separare assai bene per la loro diversa solubilità in alcool. La meno solubile, purificata dall'alcool si presenta in pagliette madreperlacee che fondono a 191°, pochissimo solubile in benzolo.

I. gr. 0,1598 di sostanza diedero gr. 0,3675 di CO_2 e gr. 0,0698 di H_2O.
II. gr. 0,1894 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto a 19° e 766 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_9NO_3$
	I	II	
C	62,72	—	62,83
H	4,85	—	4,71
N	—	7,59	7,33

L'ossima più solubile in alcool si purifica dal benzolo: si presenta in aghetti corti lievemente colorati che fondono a 155°.

gr. 0,0780 diedero cc. 5,2 di azoto a 20° e 752 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9NO_3$
N	7,68	7,33

Per azione del cloruro di benzoile questa ossima dà un prodotto, che è identico al *derivato benzoilico* che si forma anche partendo dalla β-ossima. Evidentemente durante l'azione del reattivo è avvenuta anche la trasformazione di una forma nell'altra. Purificato dall'alcool fonde a 175°.

gr. 0,1660 diedero cc. 7 di azoto a 19° e 753 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{13}NO_4$
N	4,84	4,74

Un migliore rendimento in ossime si ha facendo agire l'idrossilammina in eccesso, col composto (p. fus. 193°) in soluzione acetica. A tale scopo gr. 5 di questo si sciolgono in acido acetico e vi si aggiunge una soluzione in acqua di gr. 3 di cloridrato d'idrossilammina e gr. 2 di carbonato sodico: si riscalda infine per completare la reazione. Per raffreddamento si ha subito un'abbondante cristallizzazione; si aggiunge acqua e separato per filtrazione il prodotto si trova che si è ottenuto un miscuglio delle due ossime, ossima β in prevalenza e ossima γ, del peso complessivo di gr. 3,6, con rendimento dunque addirittura quantitativo.

Tutti e tre questi composti ottenuti per azione dell'idrossilammina dànno le reazioni delle ossime; si sciolgono in alcali e riprecipitano per aggiunta di acidi; bollite con acido solforico diluito dànno una soluzione torbida in cui si riscontra la presenza d'idrossilammina; durante l'ebullizione si svolge l'odore caratteristico dell'aldeide biossimetilencinnamica. Però la scissione idrolitica con acidi forti di queste ossime non si presta a preparare l'aldeide con buon rendimento, sia perchè queste sostanze sono molto stabili sia perchè l'aldeide in ambienti fortemente acidi si polimerizza con grande facilità. Migliori risultati invece si ottengono per:

Azione del nitrito d'amile sulle ossime. - Aldeide biossimetilencinnamica. — Si prendono gr. 3,6 di un miscuglio delle due ossime greggie (p. fus. 155° e 191°) e messe in poco alcool si aggiunge gr. 10,3 di nitrito d'amile e poche goccie di acido solforico diluito; riscaldando leggermente, le ossime passano in soluzione mentre si ha un abbondante sviluppo gassoso (protossido di azoto): per completar la reazione si scalda fino all'ebullizione, s'aggiunge eccesso di acqua e si estrae con etere, per evaporazione del solvente si ottiene una massa cristallina, che vien purificata trattandola in soluzione eterea con carbone animale. La sostanza è in cristalli rinfrangenti, romboidali, colorati appena in giallo che fondono esattamente a 84°. Per trattamento con acido benzolsolfidrossammico dà la reazione intensa dell'acido idrossammico.

All'identico composto arrivammo condensando il piperonal con l'acetaldeide in soluzione acquosa alcalina nel modo descritto da Ladenburg [1]:

[1] Berliner Berichte, XXVII, 3°, 2958.

soltanto facemmo reagire le aldeidi in presenza di un poco d'etere e purificammo l'estratto etereo con bisolfito sodico invece che per distillazione frazionata: anche la mescolanza dei due prodotti fondeva a 84°.

gr. 0,1344 di sostanza diedero gr. 0,3355 di CO_2 e gr. 0,0570 di H_2O.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_8O_3$
C	68,08	68,18
H	4,71	4,54

Azione della fenilidrossilammina sull'aldeide. — All'aldeide sciolta in alcool si aggiunse la quantità corrispondente ad una molecola di fenilidrossilammina: il liquido si colorò intensamente in giallo e si separò subito una sostanza in aghetti giallo dorati, che fondeva a 193°, identica al composto primitivo ottenuto dal safrolo e nitrosobenzolo: mescolati fondevano alla stessa temperatura.

Azione del nitrosobenzolo sull'etileugenol. — Gr. 4 di nitrosobenzolo si posero a reagire con gr. 6 di etileugenolo: il colore del liquido passò dal verde al bruno, ma solo dopo qualche giorno cominciarono a deporsi dei cristalli e poco dopo tutto si rapprese in una massa. Il composto è poco solubile in benzolo; assai solubile in alcool da cui venne purificato e si presenta in aghetti gialli che fondono a 155°.

gr. 0,1998 di sostanza diedero cc. 8,2 di azoto a 15° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{19}NO_3$
N	4,88	4,71

Anche questo nuovo composto alla luce si decompone con sviluppo di nitrosobenzolo.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

Chimica fisica. — *Sopra alcune proprietà colloidali dei saponi solubili* (1). Nota I[a] del Corrispondente Filippo Bottazzi e del dott. C. Victorow (di Kasan).

In questa prima serie di ricerche, fatte a scopo di orientamento, il materiale usato fu il così detto « sapone bianco di Marsiglia », vale a dire un miscuglio di una grande quantità di oleato con una piccola quantità di palmitato, stearato sodico, ecc. Il sapone era purificato precipitandolo dalle sue soluzioni concentrate con la minima quantità di soluzione concentrata di Na Cl, e ridisciogliendolo in acqua distillata, parecchie volte (non meno di quattro) consecutivamente.

(1) Dall'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

1. La soluzione concentrata di questo sapone, fatta a caldo, è limpidissima, molto viscosa e di color giallognolo; lasciata alla temperatura dell'ambiente, gelifica in massa, a simiglianza di una soluzione concentrata di gelatina. Il gel è biancastro più o meno trasparente. Non abbiamo determinato la minima concentrazione capace di produrre gelificazione della soluzione. Frantumando il gel o spremendolo, se ne separa un liquido giallognolo, che può essere tenuto per una soluzione del sapone satura alla temperatura dell'ambiente.

Non abbiamo cercato se il sapone di questa soluzione che si separa dal gel ha la stessa composizione del sapone originale. Nelle ricerche con saponi puri ciò non entra in conto.

2. Sottoposta la soluzione concentrata di sapone alla dialisi in budello di pergamena artificiale o di « viscose » (Leune), e cambiando l'acqua esterna due volte al giorno, si osservano i seguenti fatti.

a) Il volume del liquido contenuto nel dializzatore aumenta dapprima notevolmente, e in circa tre giorni di dialisi è quasi raddoppiato. Ciò è evidentemente dovuto a una forte pressione osmotica esercitata dalla soluzione, dovuta in parte alle micelle di sapone in quanto formano ioni colloidali elettronegativi (ved. appresso), in parte ai prodotti dell'idrolisi del sapone, che aumenta a misura che nel dializzatore penetra l'acqua.

b) Il liquido, dapprima limpido, man mano diventa opalescente, si intorbida e da ultimo diviene lattiginoso. Ciò è effetto della progressiva idrolisi del sapone con simultanea e rapida diffusione dell'alcali nell'acqua esterna. Per questa progressiva diffusione ed eliminazione dell'alcali, il sapone « normale » si trasforma in acidi grassi e saponi acidi, che rimangono in parte sospesi, e in parte precipitano al fondo del dializzatore. La eliminazione dell'alcali e la precipitazione degli acidi grassi e dei saponi acidi hanno per effetto una progressiva diminuzione della pressione osmotica, per cui da ultimo il volume del liquido contenuto nel dializzatore non aumenta più in modo apprezzabile. Verso la fine della dialisi, il liquido presenta tre strati: uno galleggiante alla superficie e un altro di precipitato al fondo, costituiti di acidi grassi e di saponi acidi, e un terzo strato intermedio lattiginoso che è una sospensione microgranulare di goccioline d'acido oleico e di particelle di acidi palmitico e stearico e di saponi acidi in una soluzione diluitissima di sapone.

3. Durante la dialisi si diffonde anche sapone nell'acqua esterna; ma la diffusione del sapone è assai meno veloce di quella dell'alcali nella stessa direzione e dello spostamento osmotico di acqua dall'esterno all'interno; così che la formazione e precipitazione nel dializzatore di acidi grassi liberi e di saponi acidi è sempre abbondantissima, mentre la perdita di sapone è relativamente piccola.

4. La originale soluzione concentrata di sapone presenta reazione alcalina alle carte rosse di tornasole, reazione non alcalina alla fenolftaleina.

Se si diluisce molto con acqua, e più ancora se si riscalda questa soluzione, essa presenta reazione nettamente alcalina anche alla fenolftaleina, reazione che diminuisce molto per il successivo raffreddamento del liquido.

Durante il primo periodo della dialisi la soluzione di sapone diventa nettamente alcalina alla fenolftaleina (effetto della crescente idrolisi); da ultimo essa diventa nettamente acida tanto alla fenolftaleina quanto alle carte bleu di tornasole (effetto della diffusione dell'alcali e della formazione di acidi grassi liberi e di saponi acidi).

5. La soluzione concentrata di sapone si presenta all'ultramicroscopio otticamente quasi « vuota ». A misura che, per effetto della dialisi, essa diviene opalescente e s'intorbida, appariscono numerosi granuli splendenti, che aumentano sempre più di volume.

Il liquido torbido e lattiginoso si chiarifica immediatamente per aggiunta di soda caustica; nello stesso tempo in essa diminuiscono i granuli splendenti, all'ultramicroscopio.

6. La semplice diluzione con acqua distillata (8-10 volumi) della soluzione concentrata originale di sapone non basta a rendere questa notevolmente opalescente o a intorbidarla; tuttavia un poco opalescente il liquido diviene sempre. Perciò è da credersi che, durante la dialisi, non è tanto la diluzione del liquido interno, quanto la diffusione all'esterno dell'alcali, la causa principale della formazione e precipitazione degli acidi grassi e dei saponi acidi.

7. Filtrando nel modo ordinario la soluzione di sapone divenuta lattiginosa e torbida per dialisi, si riesce a separare i grani e granuli più voluminosi, ma mai ad ottenere un filtrato limpido: il filtrato è sempre opalescente, e all'ultramicroscopio presenta numerosi granuli splendenti.

8. *Trasporto elettrico.* — Le ricerche furono fatte coll'apparecchino già descritto in una precedente pubblicazione [1], e nelle stesse condizioni. Tanto il sapone, nella soluzione concentrata originale limpida, quanto i granuli della sospensione di acidi grassi e saponi acidi, migrano costantemente verso l'anodo.

9. *Viscosità.* — Le ricerche furono fatte col viscosimetro di Ostwald, alla temperatura costante di 37° C e sempre con lo stesso capillare e con lo stesso volume di liquido; così che i valori di tempo di deflusso sono comparabili fra loro.

Aggiungendo acqua o poca soluzione $\frac{n}{10}$ di Na OH alla soluzione concentrata limpida, non dializzata, di sapone, si osserva costantemente diminuzione progressiva della viscosità (effetto della diluzione della soluzione).

Aggiungendo soluzione di Na OH $\frac{n}{10}$ alla sospensione di sapone filtrata (che perciò contiene piccola quantità di acidi grassi liberi e di saponi acidi

[1] Questi Rendiconti, vol. XVIII (5ª), sed. d. 16 maggio 1909, p. 485.

in forma microgranulare), la viscosità del liquido prima aumenta, raggiunge un massimo, e quindi diminuisce fino a raggiungere il valore primitivo (ved. fig. 1).

Se a questo punto si aggiunge acqua, la viscosità torna ad aumentare ma assai lentamente (effetto della diminuzione della concentrazione dell'alcali). Se invece di soluzione $\frac{n}{10}$ si fa agire soluzione più diluita $\left(\frac{n}{100}\right)$ di Na OH, l'aumento della viscosità avviene pure, ma assai più lentamente.

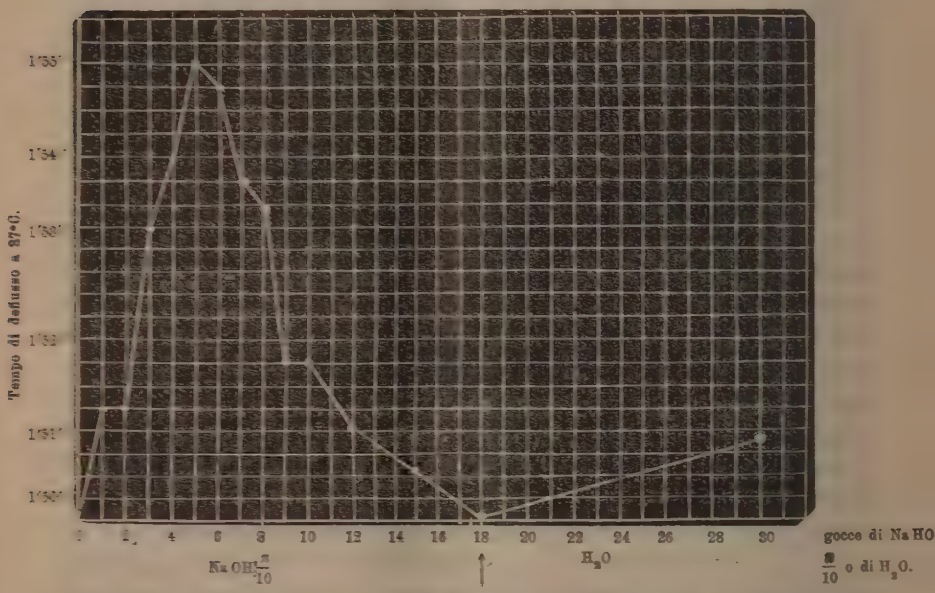


Fig. 1. — Influenza dell'idrato sodico sulla viscosità d'una soluzione di sapone dializzata.

Se la soluzione di Na OH è invece più concentrata $\left(\frac{n}{1}\right)$, si sorpassa subito il massimo di viscosità, e si osserva principalmente la progressiva diminuzione della viscosità.

L'aumento della viscosità qui descritto va di pari passo con una chiarificazione della sospensione opalescente o torbida.

L'aggiunta di Na OH in eccesse alla soluzione di sapone determina precipitazione di questo.

L'aumento di viscosità, che la soluzione diluita di Na OH determina nella sospensione di saponi acidi e di acidi grassi liberi, probabilmente è dovuto alla trasformazione di questi in saponi normali, e della sospensione in soluzione. Non altrimenti, la viscosità di una sospensione di globulina

aumenta quando, per aggiunta di Na OH, la globulina sospesa di discioglie (1). Avviene salificazione e soluzione della materia granulare; il sale (sapone di sodio, globulinato di sodio) poi si scinde idroliticamente, le molecole si polimerizzano formando soluzione colloidale vera, contenente micelle e ioni colloidali elettronegativi, che determinano l'aumento della viscosità entrando in più intime relazioni con l'acqua (idratazione, imbibizione). Quando la stessa materia si trova allo stato di sospensione microgranulare i suoi rapporti con l'acqua intergranulare sono meno intimi; l'acqua è libera e non si trova in grande parte allo stato di acqua d'imbibizione; il liquido non ha caratteri di soluzione colloidale, ma piuttosto di sospensione.

In questi esperimenti sui saponi, assai più che in quelli sulle proteine, si acquista la persuasione che i caratteri peculiari delle soluzioni colloidali vere sono in dipendenza dallo stato chimico della materia e dalle relazioni che questa contrae col solvente, cioè dalla dissociazione delle molecole in ioni, e quindi dalle cariche elettriche delle particelle sciolte, e nel caso dei saponi particolarmente dalla polimerizzazione o condensazione degl'ioni colloidali.

L'abbassamento della viscosità che determina l'eccesso di Na OH (tanto nel caso delle proteine (2) quanto in questo dei saponi) preannunzia la precipitazione del sapone, e probabilmente è effetto sia di disimbibizione del colloide sia di retrocessione della dissociazione della molecole del sapone, dovuta ai Na^+ comuni. Di conseguenza, le micelle aggregandosi formano granuli prima ultramicroscopici poi microscopici e finalmente visibili a occhio nudo, e si ha la precipitazione di essi.

10. *Tensione superficiale.* — Ci siamo serviti del metodo stalagmometrico del Traube, facendo gli esperimenti a una temperatura poco variante (da 12° a 14° C).

È noto che i saponi solubili hanno in grado altissimo il potere di abbassare la tensione superficiale dell'acqua.

La soluzione originale di sapone ha una tensione superficiale bassissima. La sospensione microgranulare (dopo lunga dialisi) ha una tensione superficiale di poco inferiore a quella dell'acqua distillata, il che dimostra che in questa sospensione una minima quantità di sapone trovasi ancora allo stato di soluzione.

La diluzione con acqua non aumenta in modo degno di nota la tensione superficiale della soluzione concentrata di sapone, e ciò si spiega col fatto che basta una piccolissima quantità di sapone per determinare un forte abbassamento della tensione superficiale.

(1) Fil. Bottazzi, *Ricerche sopra soluzioni di colloidi organici.* Arch. di Fisiol., VII, 1909, p. 593 e segg.

(2) L. c., p. 596.

Per l'aggiunta di soluzione $\frac{n}{10}$ di Na OH alla sospensione di acidi grassi e saponi acidi si osserva un abbassamento fortissimo della tensione superficiale di detta sospensione; la tensione superficiale raggiunge un minimo, poi torna ad aumentare fino a raggiungere il valore primitivo (ved. fig. 2).

Se a questo punto si aggiunge acqua, la tensione superficiale del liquido torna ad abbassarsi, ma assai lentamente (effetto della diminuzione di concentrazione della Na OH).

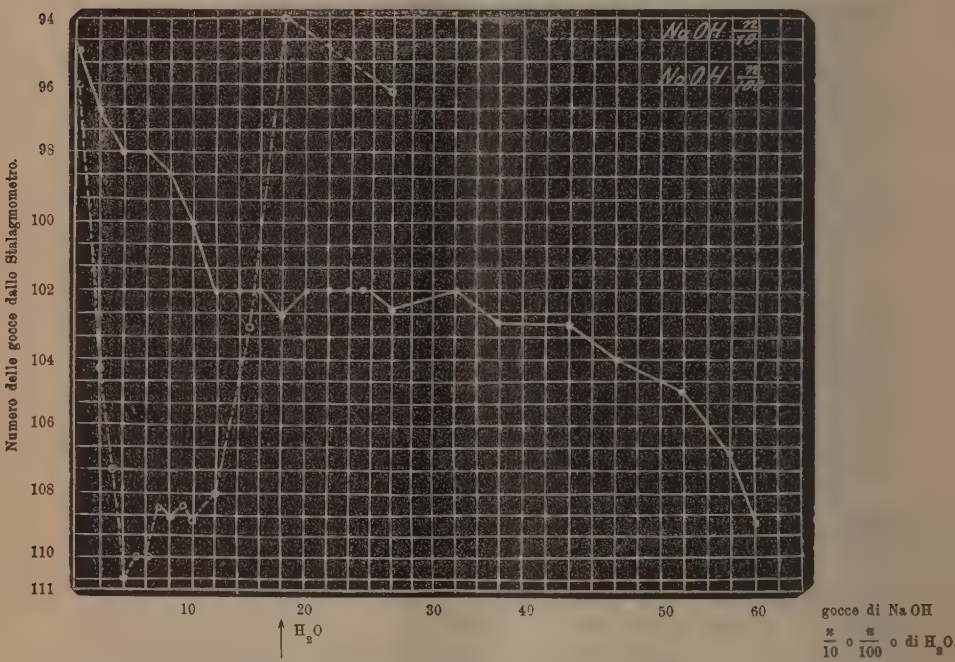


Fig. 2. — Influenza dell'idrato sodico su la tensione superficiale di una soluzione di sapone dializzata.

Se la soluzione di Na OH è meno concentrata $\left(\frac{n}{100}\right)$, la diminuzione della tensione superficiale della sospensione avviene pure, ma assai lentamente.

La soluzione concentrata di Na OH aggiunta alla soluzione concentrata limpida (non dializzata) di sapone, a un certo punto ne fa aumentare la tensione superficiale.

Parallelamente alla diminuzione della tensione superficiale procede la chiarificazione della sospensione.

Le variazioni di tensione superficiale ora descritte sono analoghe e parallele a quelle descritte sopra della viscosità.

Come aumenta la viscosità s'abbassa la tensione superficiale, e viceversa. La sospensione più volte ricordata ha una viscosità minima e una tensione superciale massima; per l'aggiunta ad essa di Na OH $\frac{n}{10}$ si osserva aumento di viscosità e diminuzione di tensione superficiale; si raggiunge così un massimo di viscosità e un minimo di tensione superficiale; l'aggiunta in eccesso di Na OH $\frac{n}{10}$ torna ad abbassare la viscosità e ad elevare la tensione superficiale. Si sarebbe quindi indotti a spiegare le variazioni della tensione superficiale nello stesso modo che ho tentato di spiegare quelle di viscosità, ossia di far dipendere le une e le altre dalle stesse cause, cioè dai mutamenti chimici che subisce la materia sospesa in forma microgranulare per l'aggiunta dell'alcali e dalle relazioni che le particelle sospese o sciolte contraggono con l'acqua.

11. Il gelificare della soluzione concentrata di sapone e il trasformarsi del sistema omogeneo in un sistema difasico, come nel caso della gelatina; l'alta viscosità delle soluzioni di sapone, e l'aumento di viscosità che si osserva durante la chiarificazione della sospensione per aggiunta di alcali; l'altissimo peso molecolare che presentano i saponi degli acidi grassi superiori in soluzione acquosa, ecc.: sono tutti criteri sufficienti per farci ammettere che le soluzioni acquose di questi saponi sono vere soluzioni colloidali, le quali per progressiva sottrazione di alcali si trasformano in sospensioni granulari più o meno grossolane di acidi grassi e di saponi acidi.

BIBLIOGRAFIA DEI SAPONI.

Krafft und Stern, Ber., XXVII, 1747, 1755, 1894.
Krafft und Wiglow, Ber., XXVIII, 2566, 2573, 1895.
Krafft und Strutz, Ber., XXIX, 1328, 1896.
Kahlenberg und Schreiner, Zeitschr. f. phys. Ch., XXVII, 552, 1898.
Krafft, Ber., XXXII, 1584, 1899.
Krafft, Zeit. f. ph. Ch., XXXV, 364, 1902.
Krafft und Funke, Zeit. f. ph. Ch., XXXV, 376, 1902.
Funke, Diss. Heidelberg, 1900.
Russo, Diss. Heidelberg, 1904.
H. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig, 1909, pp. 437 e segg.

Geodesia. — *Determinazioni complementari di gravità in Sicilia nel 1907.* Nota del Corrispondente A. Venturi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Nuovo limite superiore delle velocità angolari dei fluidi omogenei, rotanti uniformemente, limitati da figura di equilibrio.* Nota di UMBERTO CRUDELI, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Nell'ipotesi di un fluido omogeneo, occupante uno spazio finito semplicemente connesso, non si sapeva, fino ad ora, se potesse assegnarsi un limite superiore delle suddette velocità angolari inferiore al noto limite $\sqrt{2\pi k\varrho}$ (Poincaré) (1), i simboli avendo il significato che tosto diremo.

Nella presente Nota stabilisco appunto *un limite superiore, di quelle velocità angolari*, inferiore a $\sqrt{2\pi k\varrho}$, e, precisamente, *eguale a* $\sqrt{\pi k\varrho}$.

Intenderemo che lo spazio S occupato dal fluido sia finito e semplicemente connesso e che il contorno σ dello spazio stesso sia convesso.

Ciò posto, siano

ϱ la densità del fluido (e sia $\varrho =$ costante);

k la costante della gravitazione universale;

ω la velocità angolare del supposto moto rotatorio uniforme.

Indichiamo, poi, con x, y, z le coordinate cartesiane di un punto generico del fluido rispetto alla nota terna d'assi legata al fluido stesso. L'asse z sia l'asse di rotazione.

Indichiamo, inoltre, con V la funzione potenziale

$$k\varrho \int_S \frac{dS}{r}.$$

Le variabili d'integrazione verranno indicate con x_1, y_1, z_1. Inoltre

$$r = \sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2}.$$

Poichè supponiamo che la superficie contorno del fluido sia figura di equilibrio, avremo su quella superficie

$$\text{(I)} \qquad U = V + \frac{\omega^2}{2}(x^2 + y^2) = \text{costante} = C$$

e

$$\text{(II)} \qquad \frac{dU}{dn} > 0,$$

assumendo come definizione di figura di equilibrio, del supposto fluido, ogni

(1) Bulletin astronomique, 1885, pag. 118, *Figures d'équilibre d'une masse fluide*, pag. 11.

superficie, contorno del fluido stesso, sulla quale sussistano contemporaneamente le (I) e (II).

Nello spazio S, racchiuso dalla figura di equilibrio, rimane definita la funzione U, la quale assume al contorno un valore costante ed ha il $\Delta^2 U =$ costante nei punti interni dell'agente. Per cui, ricordando la nota formula di Green

$$4\pi U = \int_\sigma \left(U \frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{r}\frac{dU}{dn} \right) d\sigma - \int_S \frac{\Delta^2 U}{r}\, dS ,$$

ottengo, nei punti interni del fluido, identicamente

$$4\pi U = C \int_\sigma \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma - \int_\sigma \frac{1}{r}\frac{dU}{dn}\, d\sigma - (2\omega^2 - 4\pi k\varrho) \int_S \frac{dS}{r} .$$

Ma, nei detti punti interni,

$$\int_\sigma \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma = 4\pi ,$$

talchè

$$4\pi U = 4\pi C - \int_\sigma \frac{1}{r}\frac{dU}{dn}\, d\sigma - \frac{(2\omega^2 - 4\pi k\varrho)}{k\varrho} V. \qquad \text{(III)}$$

Ora, indico con n_σ la normale precedentemente indicata con n, per distinguerla dalla normale n_s, sulla quale n_s supporremo di collocare il punto interno (x, y, z), intendendo le normali n_σ ed n_s al contorno volte verso l'interno.

Ciò posto, dalla (III), ottengo

$$4\pi \frac{dU}{dn_s} = -\frac{d}{dn_s}\int_\sigma \frac{1}{r}\frac{dU}{dn_\sigma}\, d\sigma - \frac{(2\omega^2 - 4\pi k\varrho)}{k\varrho}\frac{dV}{dn_s} .$$

E, tendendo col punto interno in questione, situato sulla normale n_s, verso il punto (s) in cui la normale stessa incontra il contorno, avrò al limite

$$4\pi \left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s = -\lim \frac{d}{dn_s}\int_\sigma \frac{1}{r}\frac{dU}{dn_\sigma}\, d\sigma - \frac{(2\omega^2 - 4\pi k\varrho)}{k\varrho}\left(\frac{dV}{dn_s}\right)_s .$$

Ma, come è noto dalla teoria del potenziale,

$$\lim \frac{d}{dn_s}\int_\sigma \frac{1}{r}\frac{dU}{dn_\sigma}\, d\sigma = -2\pi \left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s + \int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\, d\sigma ,$$

essendo φ l'angolo che la normale n_s forma con la retta congiungente i

punti (s) e (σ) del contorno, volta nel noto senso, ed essendo r_0 la grandezza della distanza (s) (σ).

Avrò, quindi,

$$2\pi\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s + \int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma = -\frac{(2\omega^2 - 4\pi k\varrho)}{k\varrho}\left(\frac{dV}{dn_s}\right)_s .$$

Ma

$$\frac{dV}{dn_s} = \frac{dU}{dn_s} - \frac{\omega^2}{2}\frac{d(x^2+y^2)}{dn_s},$$

dunque

$$2(\omega^2 - \pi k\varrho)\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s + k\varrho\int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma = \\ = \omega^2(\omega^2 - 2\pi k\varrho)\left[\frac{d(x^2+y^2)}{dn_s}\right]_s .$$

Ora, supponiamo che (s) sia un punto in cui il piano tangente al contorno è normale all'asse di rotazione. Nel punto in discorso sarà

$$\left[\frac{d(x^2+y^2)}{dn_s}\right]_s = 0,$$

e, perciò, sarà

$$2(\omega^2 - \pi k\varrho)\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s + k\varrho\int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma = 0$$

in quel punto medesimo. Ma, il contorno σ essendo, per ipotesi, convesso, $\cos\varphi > 0$. Inoltre, per ipotesi, $\frac{dU}{dn} > 0$; dunque

$$k\varrho\int_\sigma \frac{dU}{dn_\sigma}\frac{\cos\varphi}{r_0^2}\,d\sigma > 0.$$

Sarà, quindi, corrispondentemente,

$$(\omega^2 - \pi k\varrho)\left(\frac{dU}{dn_s}\right)_s < 0,$$

da cui

$$\omega^2 - \pi k\varrho < 0$$

ovvero

$$\omega^2 < \pi k\varrho .$$

Dunque

(IV) $$\omega < \sqrt{\pi k\varrho}$$

come volevo dimostrare.

È chiaro, però, che, quì, all'espressione «limite superiore», che ho voluto usare, non è detto che possa attribuirsi lo stesso significato che in analisi, giacchè la (IV) ci dice soltanto che ω è inferiore a $\sqrt{\pi k\varrho}$.

Matematica. — *Di alcune nuove classi di equazioni integrali.* Nota di Guido Fubini, presentata dal Socio Enrico d'Ovidio.

I teoremi di Hilbert-Schmidt per le equazioni integrali a nucleo simmetrico furono da me estesi in una recente Memoria [1] alle equazioni integrali polari senza far uso dell'algoritmo delle forme quadratiche a infinite variabili. Gli stessi metodi da me usati in tale ricerca permettono di estendere tali risultati ad alcune nuove classi di equazioni integrali, che io studierò successivamente nei §§ 1, 2, 3 di questa Nota. Delle dimostrazioni non dò quasi cenno, perchè sono perfettamente analoghe a quelle della Memoria citata. I simboli di integrazione si dovranno tutti intendere come simboli d'integrazione in un dato intervallo finito J. Le funzioni di una sola variabile, che noi introdurremo, saranno tacitamente supposte integrabili insieme al loro quadrato nell'intervallo J. Le funzioni simmetriche di due variabili, che noi useremo, saranno supposte soddisfare alle condizioni, che Hilbert-Schmidt impongono ai nuclei (Kern) delle equazioni integrali da essi studiate.

1. Sia l'equazione

$$f(x) = \varphi(x) + \int \mathrm{K}(x\,,\,y)\,\varphi(y)\,dy - \lambda \int \mathrm{G}(x\,,\,y)\,\varphi(y)\,dy =$$

$$= \varphi(x) + \int [\mathrm{K}(x\,,\,y) - \lambda\,\mathrm{G}(x\,,\,y)]\,\varphi(y)\,dy$$

un'equazione integrale, dove $\varphi(x)$ è la funzione incognita, K e G sono funzioni simmetriche delle $x\,,\,y$. Questa è la più generale equazione integrale simmetrica, che contenga linearmente il parametro λ; e per $\mathrm{K} = 0$ si riduce alla equazione di Hilbert-Schmidt. Supporremo che $\mathrm{K}(x\,,\,y)$ sia un nucleo *definito positivo*, che cioè per ogni funzione $u(x)$ si abbia

$$\iint \mathrm{K}(x\,,\,y)\,u(x)\,u(y)\,dx\,dy \geq 0\,.$$

Se $u(x)\,,\,v(x)$ sono funzioni in J, porremo

$$\mathrm{L}_1(u\,,\,v) = \int u(x)\,v(x)\,dx + \iint \mathrm{K}(x\,,\,y)\,u(x)\,v(y)\,dx\,dy\;;\quad \mathrm{L}_1(u\,,\,u) = \mathrm{L}_1(u)$$

$$\mathrm{L}_2(u\,,\,v) = \iint \mathrm{G}(x\,,\,y)\,u(x)\,v(y)\,dx\,dy\qquad\qquad;\quad \mathrm{L}_2(u\,,\,u) = \mathrm{L}_2(u).$$

[1] *Equazioni integrali e valori eccezionali*, Annali di Matematica, 1910, serie 3ª, tomo 17.

I limiti superiore e inferiore di $L_2(u)$, quando u soddisfaccia alla $L_1(u) = 1$, sono entrambi limitati: sia $\mu \neq 0$ uno di essi; e sia $u_1, u_2, u_3 \ldots$ una successione di funzioni tali che $L_1(u_n) = 1$, $\lim_{n=\infty} L_2(u_n) = \mu$. Si può dimostrare che la nostra successione si può scegliere in guisa che esista il

$$\lim_{n=\infty} \int [G(x, y) - \mu K(x, y)] u_n(y)\, dy ,$$

e che questo limite sia una funzione $\psi(x)$ continua della x. E questa funzione $\varphi(x)$ differisce soltanto per un fattore costante da una funzione $\varphi(x)$ soddisfacente alle

$$L_1(\varphi) = 1$$

$$(1) \qquad \mu \left\{ \varphi(x) + \int K(x, y)\, \varphi(y)\, dy \right\} = \int G(x, y)\, \varphi(y)\, dy .$$

Una funzione φ, e il corrispondente valore del parametro μ tali che sia soddisfatta la (1) si diranno *una funzione* e *un valore eccezionale* per la nostra equazione integrale. Resta così provata *l'esistenza di almeno una soluzione eccezionale.*

Se chiamiamo *coniugato normale* un sistema di funzioni $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ soddisfacenti alle $L_1(\varphi_i) = 1$, $L_1(\varphi_i, \varphi_k) = 0$ (per $i \neq k$), si può dimostrare facilmente che ogni sistema di funzioni (linearmente indipendenti) eccezionali per la nostra equazione integrale si può con una trasformazione lineare intera omogenea trasformare in un *sistema coniugato normale.* Supposto dunque che $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ sia un sistema coniugato normale di funzioni eccezionali, e che $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ siano i corrispondenti *valori eccezionali*, la ricerca di una $(n+1)^{esima}$ funzione eccezionale, e del corrispondente *valore eccezionale* equivale a un problema analogo a quello già studiato, a studiare cioè i limiti inferiore e superiore dell'integrale

$$L_2\left(f - \sum_1^n c_i \varphi_i\right) = \iint G^{(n)}(x, y)\, f(x)\, f(y)\, dx\, dy$$

quando la funzione f soddisfi alla

$$1 = L_1\left(f - \sum_1^n c_i \varphi_i\right) = \int f^2(x)\, dx + \iint K^{(n)}(x, y)\, f(x)\, f(y)\, dx\, dy .$$

Si è posto in queste formole

$$c_i = \mathrm{L}_1(f, \varphi_i) = \frac{1}{\mu_i}\mathrm{L}_2(f, \varphi_i);$$

$$\mathrm{G}^{(n)}(x, y) = \mathrm{G}(x, y) - \sum_{i=1}^{n} \mu_i \left\{ \varphi_i(x) + \int \mathrm{K}(x, \varrho)\, \varphi_i(\varrho)\, d\varrho \right\} \times$$
$$\times \left\{ \varphi_i(y) + \int \mathrm{K}(y, \varrho)\, \varphi_i(\varrho)\, d\varrho \right\}$$

$$\mathrm{K}^{(n)}(x, y) = \mathrm{K}(x, y) - \sum_{i=1}^{n} \left[\varphi_i(x) + \int \mathrm{K}(x, \varrho)\, \varphi_i(\varrho)\, d\varrho \right] \times$$
$$\times \left[\varphi_i(y) + \int \mathrm{K}(y, \varrho)\, \varphi_i(\varrho)\, d\varrho \right].$$

Resta così (come nella Memoria citata), dato un mezzo per determinare una dopo l'altra tutte le funzioni eccezionali e i corrispondenti valori eccezionali.

E assai probabile che ulteriori ricerche permettano

1°) di dare una teoria per gli sviluppi in serie secondo le funzioni eccezionali qui determinate;

2°) di imporre a $\mathrm{K}(s, t)$ condizioni meno restrittive;

3°) di estendere questi risultati a qualche classe di equazioni integrali, il cui nucleo, pur essendo simmetrico nelle x, y, contiene il parametro λ non linearmente (Quest' ultima previsione è giustificata dalle recenti generalizzazioni dovute al Bôcher dei teoremi di oscillazione).

2. Ai precedenti risultati si può dare un'altra forma interessante. La equazione

$$\psi(x) = \varphi(x) + \int \mathrm{K}(x, y)\, \varphi(y)\, dy$$

è costantemente equivalente a un'equazione del tipo

$$\varphi(x) = \psi(x) + \int \mathrm{H}(x, y)\, \psi(y)\, dy$$

dove H è una funzione soddisfacente alla

$$\mathrm{H}(x, y) + \mathrm{K}(x, y) + \int \mathrm{H}(x, z)\, \mathrm{K}(y, z)\, dz = 0.$$

Se infatti così non fosse, esisterebbe una funzione $u(x) \not\equiv 0$ soddisfacente alla

$$u(x) + \int \mathrm{K}(x, y)\, u(y)\, dy = 0$$

e quindi alla

$$\int u^2(x)\, dx + \iint \mathrm{K}(x, y)\, u(x)\, u(y)\, dx\, dy = 0,$$

cosicchè $K(x, y)$ non sarebbe un nucleo definito positivo. La (1) si potrà quindi scrivere (1):

$$\mu\psi(x) = \int \left[G(x, y) + \int G(x, z)\, H(y, z)\, dz \right] \psi(y)\, dy.$$

I risultati del § 1 estendono così la teoria delle soluzioni eccezionali alle equazioni integrali, il cui nucleo (generalmente non simmetrico)

$$G(x, y) + \int G(x, z)\, H(y, z)\, dz$$

è la somma della funzione simmetrica $G(x, y)$ e del prodotto *simbolico* $\int G(x, z)\, H(y, z)\, dz$ delle funzioni simmetriche G, H.

(1) Un analogo artificio può essere utile anche in altri problemi. Sia l'equazione

$$(1) \qquad \varphi(x, y) + \int A(x, y, \xi)\, \varphi(\xi, y)\, d\xi + \int B(x, y, \eta)\, \varphi(x, \eta)\, d\eta + \iint C(x, y; \xi, \eta)\, \varphi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = f(x, y),$$

dove A, B, C, f sono funzioni date dei loro argomenti, $\varphi(x, y)$ la funzione incognita. Suppongo che le equazioni

$$(2) \qquad \begin{aligned} \varphi(x, y) + \int A(x, y, \xi)\, \varphi(\xi, y)\, d\xi &= \psi(x, y), \\ \psi(x, y) + \int B(x, y, \eta)\, \psi(x, \eta)\, d\eta &= \chi(x, y), \end{aligned}$$

dove φ e ψ sono rispettivamente le funzioni considerate come incognite, siano la prima, per ogni valore di y (che ha l'ufficio di parametro) nell'intervallo considerato, la seconda, per ogni valore della x], equazioni *generali* del Fredholm. Suppongo cioè che le (2) siano equivalenti a formole del tipo

$$(3) \qquad \begin{cases} \varphi(x, y) = \psi(x, y) + \int a(x, y, \xi)\, \psi(\xi, y)\, d\xi \\ \psi(x, y) = \chi(x, y) + \int b(x, y, \eta)\, \chi(x, \eta)\, d\eta, \end{cases}$$

dove $a(x, y, \xi)$ e $b(x, y, \eta)$ sono funzioni finite negli intervalli considerati. Tenendo conto delle prime delle equazioni (2), (3), la (1) si trasforma in un'equazione del tipo

$$\psi(x, y) + \int B(x, y, \eta)\, \psi(x, \eta)\, d\eta + \iint \Gamma(x, y, \xi, \eta)\, \psi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = f(x, y),$$

dove Γ è una funzione nota. Questa equazione in virtù delle 2ª delle equazioni (2), (3) si può scrivere:

$$(4) \qquad \chi(x, y) + \iint \Lambda(x, y, \xi, \eta)\, \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = f(x, y),$$

dove Λ è una funzione nota. L'equazione integrale (1) di tipo nuovo equivale dunque al sistema delle tre equazioni (2), (4): tutte del Fredholm; e il suo studio viene così senza altro esaurito.

3. Dimostrerò ora che la teoria delle funzioni e dei valori eccezionali si può estendere a quelle equazioni del Fredholm, il cui nucleo è il prodotto *simbolico* $\int K(x,z)\,V(y,z)\,dz$ di due funzioni simmetriche $K(x,y)$, $V(x,y)$. Su $K(x,y)$ farò le ipotesi già enunciate al § 1. Poniamo

$$L_1(u,v) = \iint K(x,y)\,u(x)\,v(y)\,dx\,dy \quad ; \quad L_1(u) = L_1(u,u)$$

$$H_2(x,y) = \iint K(x,r)\,V(r,s)\,K(s,y)\,dr\,ds$$

$$L_2(u,v) = \iint H_2(x,y)\,u(x)\,v(y)\,dx\,dy\,; \quad L_2(u) = L_2(u,u)$$

$$\Gamma(u,v) = \iint V(x,y)\,u(x)\,v(y)\,dx\,dy \quad ; \quad \Gamma(u) = \Gamma(u,u).$$

I limiti inferiore e superiore dei valori di $L_2(u)$, quando la funzione u soddisfa alla $L_1(u) = 1$ sono finiti. Sia $\mu \neq 0$ uno di essi; e siano le $u_1, u_2, \ldots, u_n, \ldots$ funzioni soddisfacenti alle $L_1(u_n) = 1$, $\lim_{n=\infty} L_2(u_n) = \mu$. Si può dimostrare che la successione delle u_n si può scegliere in guisa che $\int H_2(x,r)\,u_n(r)\,dr$ tenda per $n = \infty$ a un limite $\psi(x)$, che differisce soltanto per un fattore costante da una funzione $\varphi(x)$ soddisfacente alle

$$\Gamma(\varphi) = \varepsilon = \frac{|\mu|}{\mu} = \pm 1$$

$$\mu\,\varphi(x) = \int \left[\int K(x,r)\,V(y,r)\,dr \right] \varphi(y)\,dy. \tag{2}$$

Se diciamo *funzione eccezionale* e *valore eccezionale* una funzione $\varphi(x)$ e il valore corrispondente di μ, che soddisfacciano alla (2), le precedenti considerazioni servono a dimostrare nel caso attuale l'esistenza di *almeno una funzione e un valore eccezionali.*

Se $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ è un sistema di funzioni eccezionali (linearmente indipendenti) e $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ è il sistema dei corrispondenti valori eccezionali del parametro μ, si dimostra, posta $\varepsilon_i = \frac{\mu_i}{|\mu_i|} = \pm 1$ che con una opportuna trasformazione lineare il sistema delle φ_i si può trasformare in un altro sistema di funzioni eccezionali φ_i soddisfacenti alle $\Gamma(\varphi_i) = \varepsilon_i$, $\Gamma(\varphi_i, \varphi_k) = 0$ (per $i \neq k$), ossia, come diremo, in un sistema *coniugato* normale. Per trovare poi una $(n+1)^{esima}$ funzione eccezionale φ_{n+1} e il

corrispondente valore eccezionale μ_{n+1}, si ponga:

$$p_i(x) = \int V(x, y)\, \varphi_i(y)\, dy \qquad c_i = \varepsilon_i \int f(x)\, \varphi_i(x)\, dx$$

$$K^{(n)}(x, y) = K(x, y) - \sum_1^n |\mu_i|\, \varphi_i(x)\, \varphi_i(y)$$

$$L_1^{(n)}(f) = L_1\left(f - \sum_1^n c_i p_i\right) = L_1(f) - \sum_1^n |\mu_i|\, c_i^2 =$$

$$= \iint K^{(n)}(x, y)\, f(x)\, f(y)\, dx\, dy$$

$$H_2^{(n)}(x, y) = H_2(x, y) - \sum_1^n \mu_i |\mu_i|\, \varphi_i(x)\, \varphi_i(y) =$$

$$= \iint K^{(n)}(x, r)\, V(r, s)\, K^{(n)}(s, y)\, dr\, ds$$

$$L_2^{(n)}(f) = L_2\left(f - \sum_1^n c_i p_i\right) = L_2(f) - \sum \mu_i |\mu_i|\, c_i^2 =$$

$$= \iint H_2^{(n)}(x, y)\, f(x)\, f(y)\, dx\, dy\,.$$

Lo studio dei limiti inferiore e superiore dei valori di $L_2^{(n)}(f)$, quando f soddisfa alla $L_1^{(n)}(f) = 1$ è un problema simile a quello già trattato (1);

(1) Poichè in questa dimostrazione si presenta qualche fatto nuovo, lo riassumerò brevemente, rinviando per i particolari alla dimostrazione analoga della Mem. citata.

Sia $\mu_{n+1} \neq 0$ uno dei limiti (inferiore o superiore) testè ricordati nel testo; sia $u_1, u_2, \ldots$ una successione tale che $L_1^{(n)}(u_j) = 1$, $L_2^{(n)}(u_j) = \mu_{n+1} + \eta_j$, dove $\lim_{j=\infty} \eta_j = 0$. Si dimostra che la successione delle u_j si può scegliere in modo che $\int H_2^{(n)}(x, y)\, u_j(y)\, dy$ tenda per $j = \infty$ a una funzione limite continua $\psi(x)$ e si dimostra pure che, se $v_1, v_2, \ldots$ è un'altra successione di funzioni, tale che $L_1(v_j)$ siano per $j = 1, 2 \ldots$ tutte inferiori ad una stessa costante, allora

$$(\alpha) \qquad \lim_{j=\infty} \int v_j(x)\, dx \left\{ (\mu_{n+1} + \eta_j) \int K^{(n)}(x, y)\, u_j(y)\, dy - \int H_2^{(n)}(x, y)\, u_j(y)\, dy \right\} = 0\,.$$

Ponendovi successivamente

$$v_j(x) = \int K^{(n)}(z, r)\, V(r, x)\, dr \quad , \quad v_j(x) = u_j(x) \quad , \quad v_j(x) = \int \psi(r)\, V(r, x)\, dr$$

si trova che $\Gamma(\psi) \neq 0$ e che quindi ψ, moltiplicato per una costante, si trasforma in una funzione φ_{n+1} soddisfacente alle

$$\Gamma(\varphi_{n+1}) = 1\,; \quad \int \left[\int K^{(n)}(x, r)\, V(r, y)\, dr \right] \varphi_{n+1}(y)\, dy = \mu_{n+1}\, \varphi_{n+1}(x)\,.$$

Posto poi $v_j(x) = \int V(z, x)\, \varphi_i(z)\, dz$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, si trova tosto che $\Gamma(\varphi_{n+1}, \varphi_i) = 0$.

per mezzo di esso si giunge facilmente alla φ_{n+1} ed a μ_{n+1}. Poichè, come già scrivemmo,

$$L_1\left(f - \sum_1^n c_i p_i\right) = L_1(f) - \sum_1^n |\mu_i| c_i^2$$

e $K(x, y)$ è un nucleo definito positivo, se ne deduce:

Se $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ *sono le successive funzioni eccezionali* (determinate p. es. col metodo precedente) *e se* $\mu_1, \mu_2, \ldots$ *sono i corrispondenti valori eccezionali disposti in ordine tale che* $|\mu_n| \geq |\mu_{n+1}|$, *allora le serie*

$$\sum |\mu_i|^3 \quad , \quad \sum |\mu_i| \int u(x)\, \varphi_i(x)\, dx \int v(x)\, \varphi_i(x)\, dx$$

(dove u, v sono funzioni arbitrarie) *convergono assolutamente e uniformemente.* E (come nella Memoria citata) *si dimostra che è identicamente*

$$L_2(u, v) = \sum \mu_i |\mu_i| \int u(x)\, \varphi_i(x)\, dx \int v(x)\, \varphi_i(x)\, dx .$$

Se poi $u(x)$ *è una funzione che si può scrivere sotto la forma*

$$\int H_2(x, y)\, p(y)\, dy$$

(dove al solito $p(y)$ e $p^2(y)$ sono integrabili), allora è:

$$u(x) = \sum \gamma_i \varphi_i(x),$$

dove

$$\gamma_i = \mu_i |\mu_i| \int \varphi_i(x) p(x)\, dx = \varepsilon_i\, \Gamma(u, \varphi_i),$$

e dove la serie del secondo membro converge assolutamente e uniformemente. Non è naturalmente escluso che alcune delle serie qui citate si riducano a somme.

Insomma tutti i teoremi della mia Memoria citata si possono, con qualche modificazione, estendere al caso attuale. Io ho solo ricordato qui i

---

Le equazioni precedenti si riducono perciò alle

$$\Gamma(\varphi_{n+1}) = 1 \quad ; \quad \int \left[\int K(x, r)\, V(r, y)\, dr \right] \varphi_{n+1}(y)\, dy = \mu_{n+1}\, \varphi_{n+1}(x).$$

A questa funzione φ_{n+1} che colle $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ forma un sistema coniugato normale, siamo giunti partendo dalla considerazione delle funzioni $\Phi = f - \sum c_i p_i$ che non soddisfano alle $\Gamma(\Phi, \varphi_i) = 0$, ma invece alle $\int \Phi \varphi_i\, dx = 0$ e quindi sono ortogonali alle φ. Invece le funzioni $F(x) = \int K(x, y)\, \Phi(y)\, dy$ soddisfano alle $\Gamma(F, \varphi_i) = 0$, o, come potremo dire, sono coniugate delle φ_i.

più importanti; che bastano però a rendere chiare le modificazioni che si devono portare negli enunciati.

Osservazione. — Noi potremmo anche pensare alle equazioni integrali, il cui *nucleo* $H(x, y)$, non simmetrico nelle x, y, è il quoziente *simbolico* di due funzioni simmetriche $K(x, y)$, $G(x, y)$, ossia soddisfa all'equazione

$$\int K(x, z)\, H(z, y)\, dz = G(x, y).$$

Lo studio di una tale equazione integrale

$$\mu\, \varphi(x) + \int H(x, y)\, \varphi(y)\, dy = f(x)$$

è stato iniziato dal Marty in una recente Nota dei Comptes Rendus. Noi qui osserveremo soltanto che una tale equazione, moltiplicata per $K(x, z)$, e integrata rispetto a x si trasforma nella

$$\mu \int K(z, x)\, \varphi(x)\, dx + \int G(z, x)\, \varphi(x)\, dx = \int K(z, x)\, f(x)\, dx$$

che è una equazione integrale limite delle equazioni studiate al § 1, e alla quale si possono applicare in molti casi i procedimenti di questa Nota.

Matematica. — *Sull'iterazione.* Nota di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

In ciò che segue mi propongo di esporre brevemente alcuni risultati sull'iterazione, alla ricerca dei quali fui spinto dalla lettura di una Nota di L. David (1) relativa alla seguente proposizione: « l'algoritmo d'iterazione definito dalle equazioni

$$[x_s^{(r+1)}]^s = \frac{1}{\binom{n}{s}} \sum x_{\alpha_1}^{(r)} \cdot x_{\alpha_2}^{(r)} \cdot \ldots \cdot x_{\alpha_s}^{(r)} \qquad (s = 1, 2, \ldots, n)$$

(dove la sommatoria è estesa a tutti i possibili prodotti s ad s dei numeri $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, \ldots, x_n^{(r)}$) quando sia data una legge che determini, per ogni valore di r, gli argomenti delle radici che qui figurano, è convergente per qualunque sistema di valori iniziali, reali o complessi, ed è

$$\lim_{r=\infty} x_1^{(r)} = \lim_{r=\infty} x_2^{(r)} = \cdots = \lim_{r=\infty} x_n^{(r)} \text{ ».}$$

(1) L. David, *Zur Theorie der Schapiraschen Iteration*, Journal für die seine und angewandte Mathematik. H. 1, Bd. 135.

Qui tratterò semplicemente il caso reale e per tre sole variabili; per quello generale di n variabili — reali o complesse — e per qualche applicazione rimanderò ad una mia Memoria che sarà tra poco pubblicata.

1. Sia $F(x_1, x_2, x_3)$ una funzione reale delle variabili reali x_1, x_2, x_3, data in tutto il campo reale ed ivi, eccettuati al più i punti all'infinito, continua e, rispetto ad ogni variabile, sempre crescente. Si consideri una successione infinita di punti $(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)})$ e si supponga che: 1° sia

$$\lim_{r=\infty} F(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}) = F(x_1, x_2, x_3), \tag{1}$$

dove x_1, x_2, x_3 sono numeri reali finiti; 2° preso ad arbitrio un numero positivo ε, si possa sempre determinare un $\bar{r}$ tale che, per ogni $r > \bar{r}$, si abbia

$$x_s^{(r)} \leq x_s + \varepsilon \qquad (s = 1, 2, 3). \tag{2}$$

Si avrà allora

$$\lim_{r=\infty} x_s^{(r)} = x_s \qquad (s = 1, 2, 3).$$

Infatti, se ciò non fosse, si potrebbe scegliere, nella successione dei punti $(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)})$, un'altra successione $(x_1^{(r_1)}, x_2^{(r_1)}, x_3^{(r_1)})$ tendente ad un punto limite $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ distinto da (x_1, x_2, x_3). Questo punto limite, per le (2), avrebbe le sue coordinate rispettivamente inferiori od eguali a quelle di (x_1, x_2, x_3), e la disuguaglianza $\bar{x}_s < x_s$ dovrebbe essere soddisfatta per *almeno* un valore dell'indice s. Allora, se le $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ fossero tutte finite, si avrebbe

$$\lim_{r_1=\infty} F(x_1^{(r_1)}, x_2^{(r_1)}, x_3^{(r_1)}) = F(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3) < F(x_1, x_2, x_3),$$

e ciò contro la (1). Se poi qualcuna delle $\bar{x}$ fosse infinita, si potrebbe scegliere un punto (x_1', x_2', x_3') a coordinate tutte finite e soddisfacenti alla condizione $\bar{x}_s < x_s' < x_s$ o all'altra $\bar{x}_s = x_s' = x_s$ secondochè è $\bar{x}_s < x_s$ oppure $\bar{x}_s = x_s$. Avendosi in tal punto $F(x_1', x_2', x_3') < F(x_1, x_2, x_3)$, si potrebbe, per la continuità, determinare un numero positivo η in modo da rendere soddisfatta la disuguaglianza

$$F(x_1' + \eta, x_2' + \eta, x_3' + \eta) < F(x_1, x_2, x_3),$$

e perciò — essendo $\lim_{r_1=\infty} x_s^{(r_1)} = \bar{x}_s < x_s' + \eta$ — si avrebbe, per ogni r_1

maggiore di un certo r,

$$x_s^{(r_1)} < x' + \eta \quad , \quad F(x_1^{(r_1)}, x_2^{(r_1)}, x_3^{(r_1)}) < F(x_1' + \eta, x_2' + \eta, x_3' + \eta),$$

$$\lim_{r_1=\infty} F(x_1^{(r_1)}, x_2^{(r_1)}, x_3^{(r_1)}) \leq F(x_1' + \eta, x_2' + \eta, x_3' + \eta) < F(x_1, x_2, x_3),$$

contro la (1).

Si può osservare che la proposizione precedente vale anche se, invece delle disuguaglianze (2), sono verificate, da un certo punto in poi, le altre

$$x_s^{(r)} \geq x_s - \varepsilon \qquad (s = 1, 2, 3).$$

2. Indicando con $f(x)$ la funzione di x che si ottiene ponendo nella F del numero precedente $x_1 = x_2 = x_3 = x$, l'equazione in x

$$f(x) = F(x_1, x_2, x_3) \tag{3}$$

ammette sempre, per ogni terna di numeri finiti x_1, x_2, x_3, una soluzione ed una sola. La cosa è evidente se è $x_1 = x_2 = x_3$; in caso diverso, indicando con m ed M rispettivamente il minimo ed il massimo dei tre numeri x_1, x_2, x_3, si ha, per le proprietà delle F,

$$F(m, m, m) < F(x_1, x_2, x_3) < F(M, M, M)$$
$$f(m) < F(x_1, x_2, x_3) < f(M),$$

e quindi esiste un x ed uno solo, soddisfacente alla doppia disuguaglianza $m < x < M$, che verifica la (3).

Osserviamo che, se aggiungessimo la condizione di essere la F simmetrica rispetto alle sue tre variabili, la soluzione della (3) darebbe la più generale delle *medie* dei numeri x_1, x_2, x_3.

3. Ciò premesso, consideriamo p funzioni F

$$F_1, F_2, \ldots, F_p, \tag{4}$$

e dimostriamo la seguente proposizione:

Sia

$$(x_1^{(r)}), x_2^{(r)}, x_3^{(r)}) \qquad (r = 1, 2, \ldots)$$

una successione di punti, a coordinate finite, la quale goda della seguente proprietà: per ogni r si possa trovare in (4) *una* F_{q_r} *tale che la soluzione dell'equazione* $x^{(r)}$

$$f_{q_r}(x^{(r)}) = F_{q_r}(x_1^{(r-1)}, x_2^{(r-1)}, x_3^{(r-1)}) \tag{5}$$

non sia inferiore a nessuno dei tre numeri $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}$; *esistono allora, e sono tra loro uguali, i limiti*

$$\lim_{r=\infty} x_1^{(r)} \quad , \quad \lim_{r=\infty} x_2^{(r)} \quad , \quad \lim_{r=\infty} x_3^{(r)} .$$

Osserviamo, dapprima, che, indicato con $\overline{x}^{(r)}$ il massimo dei numeri $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}$, si ha, da una parte, per l'ipotesi fatta, $\overline{x}^{(r)} \leq x^{(r)}$ e, dall'altra, $x^{(r)} \leq \overline{x}^{(r-1)}$ (infatti è

$$f_{q_r}(x^{(r)}) = \mathrm{F}_{q_r}(x_1^{(r-1)}, x_2^{(r-1)}, x_3^{(r-1)}) < \mathrm{F}_{q_r}(\overline{x}^{(r-1)}, \overline{x}^{(r-1)}, \overline{x}^{(r-1)}) = f_{q_r}(\overline{x}^{(r-1)}));$$

e perciò, riunendo,

$$\overline{x}^{(r)} \leq \overline{x}^{(r-1)}.$$

Esiste quindi il limite

(6) $$\lim_{r=\infty} \overline{x}^{(r)} = x ,$$

e questo limite potrà essere finito oppure uguale a $-\infty$. In quest'ultimo caso, essendo $\overline{x}^{(r)}$ il massimo dei numeri $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}$, la proposizione risulta già dimostrata. Rimane dunque a considerare l'ipotesi di x finito, nella quale possiamo dire che, preso un ε piccolo ad arbitrio e positivo, per ogni r maggiore di un certo $\overline{r}$, è

(7) $$x_s^{(r)} < x + \varepsilon \qquad (s = 1, 2, 3).$$

Notiamo, ora, che fra le (4) ve ne sono certamente alcune che compariscono infinite volte nella successione

$$\mathrm{F}_{q_1}, \mathrm{F}_{q_2}, \ldots, \mathrm{F}_{q_r}, \ldots$$

Per comodità di scrittura supporremo che tali F siano le prime p' $(1 \leq p' \leq p)$, e solamente esse. Siano, allora,

(8) $$r_1, r_2, \ldots$$

i valori dell'indice r per i quali è $\mathrm{F}_{q_r} = \mathrm{F}_1$. Si ha, per quanto è già stato osservato,

$$\overline{x}^{(r_\nu)} \leq x^{(r_\nu)} \leq \overline{x}^{(r_\nu - 1)} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots),$$

e, per la (6),

$$\lim_{\nu=\infty} x^{(r_\nu)} = x ,$$

ossia, per la continuità della f_1 e per la (5),

$$\lim_{\nu=\infty} f_1(x^{(r_\nu)}) = f_1(x)$$

$$\lim_{\nu=\infty} \mathrm{F}_1(x_1^{(r_\nu-1)}, x_2^{(r_\nu-1)}, x_3^{(r_\nu-1)}) = f_1(x) = \mathrm{F}_1(x, x, x).$$

Da quest'uguaglianza e dalla disuguaglianza (5) risulta, per la proposizione del n. 1, che esistono i limiti delle $x_s^{(r_\nu-1)}$ per $\nu = \infty$ e che è

$$\lim_{\nu=\infty} x_s^{(r_\nu-1)} = x \qquad (s = 1, 2, 3).$$

Al medesimo risultato si giunge prendendo successivamente in considerazione, invece della (8), le successioni dei valori dell'indice r per i quali è, rispettivamente, $\mathrm{F}_{q_r} = \mathrm{F}_2, \ldots, \mathrm{F}_{q_r} = \mathrm{F}_{p'}$. Siccome p' è un numero finito ($\leq p$), si conclude che esistono i limiti per $r = \infty$ di $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}$, e che è

$$\lim_{r=\infty} x_1^{(r)} = \lim_{r=\infty} x_2^{(r)} = \lim_{r=\infty} x_3^{(r)},$$

come appunto dovevasi dimostrare.

Si può osservare che il limite delle $x_s^{(r)}$ è certamente minore od uguale al massimo dei numeri $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}$ (sempre minore se questi x non sono tutti eguali).

4. Corrispondentemente alla proposizione dimostrata al numero precedente si ha quest'altra:

Sia

$$(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}) \qquad (r = 1, 2, \ldots)$$

una successione di punti, a coordinate finite, la quale goda della seguente proprietà: per ogni r si possa trovare in (4) *una* F_{q_r} *tale che la soluzione dell'equazione in* $x^{(r)}$

$$f_{q_r}(x^{(r)}) = \mathrm{F}_{q_r}(x_1^{(r-1)}, x_2^{(r-1)}, x_3^{(r-1)})$$

non sia superiore a nessuno dei tre numeri $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}$; *esistono, allora, e sono tra loro uguali, i limiti*

$$\lim_{r=\infty} x_1^{(r)}, \quad \lim_{r=\infty} x_2^{(r)}, \quad \lim_{r=\infty} x_3^{(r)}.$$

Per dimostrare questa proposizione basta ripetere il ragionamento fatto al numero precedente sostituendo alla considerazione del massimo dei numeri $x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}$, quella del minimo. Naturalmente le disuguaglianze verranno tutte cambiate di senso, e le (7) verranno sostituite dalle $x_s^{(r)} > x_s - \varepsilon$; si dovrà, perciò, tener conto dell'osservazione fatta alla fine del n. 1. Qui il limite delle $x_s^{(r)}$ risulta certamente maggiore od uguale al minimo dei numeri $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}$ (sempre maggiore se queste x non sono tutte eguali).

5. Si consideri *l'algoritmo d'iterazione* definito dalle equazioni

$$f_1^{(r+1)}(x_1^{(r+1)}) = F_1^{(r+1)}(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)})$$

$$f_2^{(r+1)}(x_2^{(r+1)}) = F_2^{(r+1)}(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)})$$

$$f_3^{(r+1)}(x_3^{(r+1)}) = F_3^{(r+1)}(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}) \quad ,$$

dove le $F^{(r+1)}$ sono scelte con una determinata legge fra le (4).

Quest'algoritmo è di quelli che chiamansi *mutabili* perchè le sue equazioni di definizione possono mutare ad ogni punto dell'iterazione.

Si fissi un r e sia $x_1^{(r+1)}$ il massimo (o uno dei massimi) dei numeri $x_1^{(r+1)}, x_2^{(r+1)}, x_3^{(r+1)}$, i quali risultano, perciò, tutti minori od eguali alla soluzione dell'equazione in $x_s^{(r+1)}$

$$f_s^{(r+1)}(x_s^{(r+1)}) = F_s^{(r+1)}(x_1^{(r)}, x_2^{(r)}, x_3^{(r)}).$$

È allora verificata la condizione della proposizione del n. 3 e possiamo dire che *l'algoritmo definito dalle equazioni precedenti è convergente, ed è*

$$\lim_{r=\infty} x_1^{(r)} = \lim_{r=\infty} x_2^{(r)} = \lim_{r=\infty} x_3^{(r)} \; .$$

Da questa dimostrazione segue, per un'osservazione fatta alla fine del n. 3, che il limite comune delle $x_s^{(r)}$ è minore od uguale al massimo dei valori iniziali $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}$.

La nostra proposizione si può però ottenere considerando, invece del massimo dei numeri $x_1^{(r+1)}, x_2^{(r+1)}, x_3^{(r+1)}$, il minimo ed applicando ciò che si è detto al n. 4: risulta, allora, che il limite comune delle $x_s^{(r)}$ è maggiore od uguale al minimo dei valori iniziali.

Si conclude, perciò, che il limite delle $x_s^{(r)}$ è compreso tra il minimo ed il massimo dei valori iniziali $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}$ (ed è certamente maggiore del minimo e minore del massimo se minimo e massimo non coincidono).

Matematica. — *Sulla sviluppabilità in serie degli integrali delle equazioni differenziali lineari.* Nota del dott. Luigi Amoroso, presentata dal Socio Pincherle.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geodesia. — *Determinazioni astronomiche di latitudine eseguite nella Specola geodetica dell'Università di Genova nel 1908.* Nota di U. Barbieri, presentata dal Corrispondente V. Reina.

Nell'anno 1907, alla cattedra di Geodesia teoretica nell'Università di Genova, veniva, con provvida disposizione ministeriale, altresì aggiunto un Gabinetto. Essendo stato in tale anno chiamato a coprire la cattedra anzidetta, ritenni quindi opportuno procedere alla costituzione di una specola geodetica, al suo collegamento con la rete trigonometrica dello Stato, e alla determinazione delle sue coordinate astronomiche.

A questo scopo, fu costrutto, sul ripiano superiore della torre annessa all'Osservatorio meteorologico dell'Università, un robusto pilastro in muratura, attorno al quale, appoggiato sui muri perimetrali della torre, venne disteso un pavimento in legno; una copertura, con largo sportello in meridiano dall'un estremo all'altro del tetto, doveva poi dar riparo durante le osservazioni, e permettere al tempo stesso, il loro svolgimento.

Il collegamento geodetico venne subito iniziato, e condotto a termine entro la primavera del 1908; esso fu appoggiato ai tre vertici di prim'ordine: Istituto Idrografico della R. Marina in Genova, Monte del Telegrafo, e Semaforo di Capo Noli.

Successivamente, nell'estate del 1908, e nella primavera del 1909, furono eseguite determinazioni astronomiche di latitudine e azimut.

Sia per le determinazioni geodetiche, che per le astronomiche, gli strumenti mi furono cortesemente forniti dall'Istituto Idrografico della Marina in Genova, alla cui Direzione mi è oggi grato obbligo esprimere la più viva mia gratitudine.

Le osservazioni di latitudine si svolsero dal 22 luglio al 17 agosto 1909: si seguirono due metodi; dapprima quello classico delle *distanze zenitali circummeridiane*, di poi il metodo delle *distanze zenitali meridiane* di stelle fondamentali, culminanti a sud e a nord dello zenit, metodo già impiegato su larga scala, e meritata fortuna dal prof. V. Reina nelle sue « Determinazioni astronomiche di latitudine e di azimut lungo il meridiano di Roma ».

Lo strumento adoperato in entrambi i procedimenti fu un *Universale Pistor* e *Martins*, a cannocchiale eccentrico; nel primo metodo poi, oltre al cronografo, si adoperò, per il tempo, un cronometro *Ch. Frodsham*, a tempo siderale.

Il programma stabilito assegnava 6 notti d'osservazione a ciascun metodo, con reiterazione di 30° del cerchio zenitale da una notte all'altra; le condizioni atmosferiche, peraltro, vollero, con la loro incostanza, notevolmente alterare il programma medesimo, come apparirà dagli specchi in appresso riportati.

In tutte le determinazioni, sia di latitudine che di azimut, le posizioni apparenti delle stelle furono tolte dal Berliner astronomisches Jahrbuch.

Riserbandomi di render conto in una prossima Nota del secondo dei due metodi impiegati nelle determinazioni di latitudine, mi permetto di esporre nella presente un breve riassunto dei risultati ottenuti col

Metodo delle distanze zenitali circummeridiane.

Le osservazioni relative a questo procedimento si svolsero dal 22 luglio al 1° agosto. Le stelle sud furono scelte in guisa che la loro distanza zenitale differisse assai poco da quella della Polare, con la quale si osservarono in successione alterna, e ugual numero di volte.

Le eventuali incertezze nella determinazione della correzione del cronometro, furono eliminate col distribuire i puntamenti delle equatoriali simmetricamente al meridiano, riuscendo a ciò in modo quasi perfetto; l'angolo orario massimo tenuto fu di soli 14^m, e, in fine, i puntamenti della Polare vennero distribuiti in regioni diverse della sua traiettoria diurna apparente, effettuando le osservazioni anche al mattino.

Negli intervalli fra le puntate della Polare e delle equatoriali, si prendevano i dati di pressione atmosferica e di temperatura, necessarî al calcolo della rifrazione.

Il valore della parte della livelletta zenitale, da me determinato prima e dopo le osservazioni, sul comparatore della Scuola d'Applicazione degli Ingegneri in Roma, risultò di 1″,21.

Le correzioni del cronometro Frodsham, determinate col *metodo di Döllen*, accoppiando una stella sud con la Polare, in ciascuna delle due posizioni cerchio est, cerchio ovest, risultarono nelle varie sere le seguenti:

		h m	m s
22 luglio	(α Cor. boreal. con α Serpentis) a	15,35	K = + 0.57,00
23 »	(» » » ») »	»	56,74
26 »	(» » con ε Cor. bor.) »	15,42	56,15
27 »	(» » con α Serpentis) »	15,35	57,29
28 »	(α Bootis con β Librae) »	14,42	56,14
31 »	(δ Ophiuci con [λ Ophiuci]) »	16,18	54,80
1 agosto	(η Ophiuci con [27 H Oph.]) »	17.13	53,72

Da queste correzioni vennero dedotti gli andamenti giornalieri ed orarî del cronometro.

I risultati conseguiti nella determinazione di latitudine vengono riassunti nello specchio seguente:

STELLA	Istante medio della serie di osservazione	Numero delle doppie osservazioni	Latitudine	Latitudine media dalla Polare	Latitudine media dalle Equatoriali
28 luglio 1908. $z = 0°$					
α Ursae minoris	$17^h\ 05^m$	3	44° 24′ 56″, 97		
„ „	$18^h\ 19^m$	2	58″, 41	44° 24′ 56″, 98	
„ „	$19^h\ 34^m$	2	55″, 56		
[λ Ophiuci]	—	3	48″, 33		
β Ophiuci	—	2	48″, 01		48″, 76
λ Aquilae	—	3	49″, 69		
26 luglio. $z = 0°$					
α Ursae minoris	$17^h\ 01^m$	2	44° 24′ 56″, 05	44° 24′ 56″, 05	
β Ophiuci	—	3	49″, 97		
λ Aquilae	—	2	52″, 00		50″, 78
27 luglio. $z = 30°$					
α Ursae minoris	$15^h\ 52^m$	2	44° 24′ 53″, 49		
„ „	$17^h\ 05^m$	3	55″, 67		
„ „	$18^h\ 20^m$	4	57″, 42	44° 24′ 55″, 95	
„ „	$19^h\ 33^m$	4	55″, 92		
[λ Ophiuci]	—	4	49″, 24		
β Ophiuci	—	4	51″, 15		50″, 54
λ Aquilae	—	4	50″, 85		
δ Aquilae	—	3	51″, 07		
28 luglio. $z = 60°$					
α Ursae minoris	$15^h\ 29^m$	3	44° 24′ 54″, 77		
„ „	$17^h\ 04^m$	3	56″, 69	44° 24′ 56″, 26	
„ „	$18^h\ 45^m$	2	57″, 84		
[λ Ophiuci]	—	3	50″, 32		
β Ophiuci	—	4	49″, 41		49″, 73
η Serpentis	—	4	49″, 61		
31 luglio (mattino). $z = 90°$					
α Ursae minoris	$4^h\ 37^m$	3	44° 24′ 55″, 27		
„ „	$5^h\ 41^m$	2	55″, 01	44° 24′ 55″, 17	
β Orionis	—	2	50″, 31		49″, 84
α Orionis	—	2	49″, 37		

STELLA	Istante medio della serie di osservazione	Numero delle doppie osservazioni	Latitudine	Latitudine media dalla Polare	Latitudine media dalle Equatoriali
1 agosto (mattino). $z = 120°$					
α Ursae minoris	$2^h\ 34^m$	2	44° 24′ 55″, 24		
» »	$3^h\ 29^m$	4	55″, 40	44° 24′ 55″, 88	
» »	$4^h\ 11^m$	4	55″, 55		
» »	$6^h\ 33^m$	3	57″, 37		
α Ceti	—	1	48″, 66		
β Orionis	—	3	50″, 83		50″, 65
α Orionis	—	4	51″, 01		
1 agosto (sera). $z = 150°$					
α Ursae minoris	$15^h\ 00^m$	4	44° 24′ 55″, 69	44° 24′ 55″, 13	
» »	$15^h\ 30^m$	4	54″, 56		
δ Ophiuci	—	4	49″, 47		
β Ophiuci	—	1	48″, 15		49″, 21

Nella terza colonna di questo quadro sono registrati i numeri delle doppie osservazioni fatte su ogni stella, nelle due posizioni coniugate dello strumento; nella quarta i valori della latitudine rappresentati dalle medie delle doppie osservazioni; nella quinta le medie distinte, per la Polare e le equatoriali, dei valori registrati nella quarta colonna, ai quali si attribuirono i pesi dati nella terza.

Queste medie mostrano chiaramente l'influenza d'una notevole flessione nel lungo cannocchiale eccentrico dello strumento.

Questa influenza può ancor opportunamente porsi in evidenza nell'ulteriore quadro seguente, dove nelle colonne successive alla prima, vengono, per ogni stella, riportate le medie delle latitudini da essa dedotte nelle sere in cui la stella medesima fu osservata; i numeri fra parentesi rappresentano le doppie osservazioni da cui si dedussero le medie anzidette; nella antipenultima linea sono indicate le medie ponderate formate assumendo quei numeri come pesi; nella penultima i pesi relativi alle medie ponderate, e nell'ultima i valori di sen z, medie di quelli corrispondenti ai diversi puntamenti della Polare e delle differenti stelle sud.

	Polare	[λ Ophiuci]	β Ophiuci	λ Aquilae	δ Aquilae	η Serpentis	α Ceti	β Orionis	α Orionis	δ Ophiuci
	44° 24′	44° 24′	44° 24′	44° 24′	44°, 24′	44° 24′	44° 24′	44° 24′	44° 24′	44° 24′
23 luglio	56″, 98(7)	48″, 33(3)	48″, 01(2)	49″, 69(3)	—	—	—	—	—	—
26 »	56″, 05(2)	—	49″, 97(3)	52″, 00(2)	—	—	—	—	—	—
27 »	55″, 95(13)	49″, 24(4)	51″, 15(4)	50″, 85(4)	51″, 07(3)	—	—	—	—	—
28 »	56″, 26(8)	50″, 32(3)	49″, 41(4)	—	—	49″, 61(4)	—	—	—	—
31 » (mattino)	55″, 17(5)	—	—	—	—	—	—	50″, 31(2)	49″, 37(2)	—
1 agosto (mattino)	55″, 88(13)	—	—	—	—	—	48″, 66(1)	50″, 83(3)	51″, 01(4)	—
1 » (sera) . .	55″, 13(8)	—	48″, 15(1)	—	—	—	—	—	—	49″, 47(4)
Media ponderata .	55″, 92	49″, 29	49″, 74	50″, 72	51″, 07	49″, 61	48″, 66	50″, 62	50″, 46	49″, 47
Pesi	56	10	14	9	3	4	1	5	6	4
sen z	0,716	0,672	0,640	0,760	0,714	0,736	0,652	0,796	0,602	0,742

Se ora di indica con φ' un valor prossimo della latitudine, con $\Delta\varphi$ la sua correzione, con φ_0 il valore osservato, con z la distanza zenitale, e con k la costante di flessione, si ha, com'è noto, l'equazione generatrice

$$\Delta\varphi \pm k \operatorname{sen} z + (\varphi' - \varphi_0) = 0 \qquad \begin{matrix} + \text{ per la Polare} \\ - \text{ per le stelle sud.} \end{matrix}$$

In corrispondenza ai risultati delle osservazioni precedenti, potranno, quindi, stabilirsi 10 equazioni generate, alle quali andranno attribuiti i pesi segnati nella penultima linea del quadro precedente.

Adottando il valore prossimo

$$\varphi' = 44^\circ\,24'\,53'',00\,,$$

e trattando le anzidette equazioni nel modo consueto, si ottiene il seguente sistema di equazioni normali:

$$\begin{aligned} 112\,\Delta\varphi + 1{,}269\,k + 4{,}690 &= 0 \\ 1{,}269\,\Delta\varphi + 55{,}846\,k - 232{,}936 &= 0\,, \end{aligned}$$

da cui si ricavano per le incognite i valori

$$\Delta\varphi = -\,0'',09 \qquad k = 4'',17\,.$$

Se ne deduce quindi, per la latitudine astronomica della Specola della Università di Genova il valore

$$\varphi = 44^\circ\,24'\,52'',91 \pm 0'',17$$
$$\text{(Epoca } 1908\,,56)$$

da 112 doppie osservazioni circummeridiane.

Fisica — *Sulle anomalie del fenomeno Zeeman.* Replica al dott. M. Tenani, di O. M. Corbino, presentata dal Socio P. Blaserna.

Nella sua Nota del 20 giugno 1909 il dott. Tenani scriveva: « La scintilla aveva una lunghezza di circa 2 mm. e si poteva ragionevolmente ritenerla immersa in un campo uniforme ». Avendo io, all'opposto, trovato che nel senso longitudinale si hanno variazioni del campo di circa il 27 % su 2 mm., mentre le anomalie segnalate dal Tenani variano dal 6 al 10 %, ritenni che ce ne fosse abbastanza per elevare dei dubbii sulla validità dei suoi risulati, in vista specialmente dello sconvolgimento che essi porterebbero nelle nostre conoscenze sull'ottica e la magnetoottica. E mi pareva che questi dubbii si dovessero imporre anche al sig Tenani. Egli invece afferma recisamente: « o le sorgenti non erano così estese come il Corbino ammette, o il campo

non era nel mio caso così inomogeneo come risulta dalle sue esperienze ». E a poco a poco finisce col lasciar credere che anche nelle mie condizioni il campo non doveva poi essere tanto poco omogeneo quanto appare, e che il difetto sarebbe non nel campo, ma nel metodo.

A me preme anzitutto rimuovere ogni contestazione sulle grandi variazioni del campo che avevo segnalate.

L'influenza dello spessore della vaschetta sui risultati ottenuti fu da me esaminata, in modo che non poteva dar luogo a dubbî, fin dalla prima Nota; vi ritornai più estesamente nella seconda. Dimostrai, cioè, che l'errore effettivo nel valore del campo così determinato, era inferiore, in qualunque punto, al 4 %, e che le variazioni dell'errore da punto a punto, dalle quali dipende la sospettata deformazione delle frange, è perciò di gran lunga minore.

Ma questi presunti errori sono, nel caso delle masse polari adottate dal Tenani, assolutamente nulli. Si può dimostrare infatti facilmente che, poichè le curve di *eguale birifrangenza* sono in tal caso (in prossimità dell'asse) delle rette ad esso normali, anche il gradiente del campo dev'essere esattamente nullo nel senso trasversale, e che perciò l'avere la vaschetta uno spessore non piccolissimo, non perturba affatto i risultati, in quanto questi rivelano un così forte gradiente nel senso longitudinale (1).

Che questo gradiente sia così elevato non può del resto meravigliare; poichè sono prospicienti a pochi millimetri di distanza una faccetta piana e un foro, circondato da un contorno piano più largo. Il sistema è analogo, in certa guisa, a un condensatore piano costituito da un piatto cui stia di fronte un grande anello di guardia, senza il relativo piatto centrale; il campo lungo l'asse deve cioè necessariamente decrescere in modo graduale fino a un valore assai piccolo nelle vicinanze del foro.

Deve invece meravigliare che il Tenani, collocando un tubo Geissler speciale in modo che il capillare occupi longitudinalmente l'intero spazio tra

(1) Il Tenani accenna in nota a una perturbazione possibile dovuta alla migrazione dei corpuscoli nel campo non uniforme per effetto della differenza tra la loro permeabilità e quella del liquido.

L'istantaneità con cui le frange assumono la loro forma definitiva che poi conservano nei 5 minuti che dura la posa fotografica, permette di escludere degli effetti di questo genere, Del resto è ben noto che i granuli in questione, nei liquidi *negativi* da me usati, hanno dimensioni piccolissime che permettono appena di farli *intravedere* all'ultra-microscopio, e che perciò essi migrano con estrema lentezza contro l'azione eguagliatrice dall'agitazione termica, così come discendono insensibilmente sotto l'azione del peso. Un lievissimo effetto di tempo ottenni invece coi granuli più grossi, quasi microscopici, dei liquidi *positivi*, in ricerche intraprese per altro scopo.

Del resto tutte le esperienze sul fenomeno Majorana conducono sensibilmente alla legge di proporzionalità tra la birifrangenza e il quadrato del campo, senza influenza del tempo durante [il quale il liquido è sottoposto alla sua azione, o del volume totale del liquido, che si può trovare in parte nelle regioni ove il campo è meno intenso.

il piano ed il foro, abbia ottenuto « un bellissimo *triplet*, ove le righe laterali spiccano nettissime altrettanto quanto la riga mediana » malgrado la disposizione non stigmatica dello spettrografo. Se questa esperienza fosse attendibile, non più la magnetoottica sarebbe in giuoco, ma ogni idea corrente sulla distribuzione delle linee di forza in un campo; sarà perciò più ragionevole il ritenere che qualche accidente abbia dato origine a questo singolarissimo risultato.

Quanto alle dimensioni della sorgente luminosa, il Tenani rinunzia, opportunamente, a difendere le prime esperienze eseguite con scintille tra poli di magnesio e di cadmio, in base alle quali affermò l'esistenza della grave anomalia. Restano le esperienze col tubo Geissler a vapori di mercurio, i cui risultati, dichiara il Tenani, furono dati soltanto in via provvisoria. E come provvisorî, io aggiungerò, devono in realtà essere considerati se si osserva che « le misure sui *clichès* si effettuavano con un comparatore che poteva dare il centesimo di millimetro » e che l'anomalia constatata la cui misura richiedeva ben *quattro* puntate distinte « sul massimo d'impressione di ciascuna delle quattro righe » era solo di *due* centesimi di millimetro.

Ma ammettiamo pure che, malgrado tuttociò, la distanza delle componenti esterne del *triplet* superi effettivamente quella del *doublet*, di due centesimi di millimetro, cioè del 6 %.

Benchè il filetto luminoso occupi solo una parte del capillare per le azioni elettrodinamiche dovute al campo dell'elettromagnete, le grandi variazioni del campo da me trovate offrono un ben ampio margine per spiegare l'osservata anomalia.

Infatti anche col valore del gradiente da me trovato quando i poli erano a 7 mm. di distanza (non è escluso che il gradiente fosse maggiore nelle esperienze del Tenani se i poli erano più vicini), basta che il filetto luminoso si addossi al capillare in un segmento di cerchio limitato da una corda di 0,44 mm., perchè in esso il campo varii del 6 %; *vi corrisponde una sezione del filetto luminoso eguale appena a tre millesimi di quella del capillare.*

Or può garantire il Tenani che nelle sue esperienze il filetto occupasse una ancor più piccola parte della sezione del capillare? E che cosa prova, per il nostro scopo, l'avere trovato il Paschen che in un capillare più sottile la sezione del filetto era inferiore a quella del tubo, quando tutto era diverso nelle due esperienze?

Nessuno esige che egli precipiti la pubblicazione delle ricerche in corso con tubi sottili, per quanto apparisca più consigliabile eliminare anzitutto la dissimetria delle masse polari per avere un campo più uniforme, e occorrendo, sostituire al reticolo un apparato spettroscopico più potente. Ma intanto io non posso che confermare la mia conclusione, già molto benevola, che cioè l'esistenza del fenomeno paradossale annunziato dal Tenani va posta ancora sotto riserva.

Riguardo poi alla sua asserzione, che farebbe dipendere l'essenza del mio metodo da un'osservazione fugacemente fatta dallo Schmauss e riguardante un fenomeno di ben altra natura ed entità, ognuno può giudicare dal richiamo che ne fa lo stesso Tenani in fine della sua pubblicazione, e dalla lettura delle mie Note, quanto l'asserzione stessa sia fondata. Ma tutto ciò non ha alcuna importanza per l'oggetto in discussione; poichè certo non la priorità del metodo può interessare il Tenani, nè io intendo obbligarlo a sostenere, nell'interesse di un terzo, una tesi difficile di priorità o di affinità, sulla quale certamente lo stesso Schmauss non sarebbe d'accordo con lui.

Fisica matematica. — *Estensione d'una formola di Fresnel ai mezzi cristallini eterogenei.* Nota di Luigi Giuganino, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

Chimica. — *Sulla precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di acidi organici.* Nota di G. Maderna, presentata dal Socio R. Nasini.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Bournonite di Val di Castello (Pietrasanta)*[1]. Nota di Ugo Panichi, presentata dal Socio G. Struever.

La bournonite in cristalli è piuttosto rara in Italia; anzi le sole località finora citate sono Val di Castello ed il Sarrabus. Fu A. D'Achiardi [2] che nel 1871 riconobbe per bournonite alcuni cristalletti impiantati in un campione avuto dal De Stefani e proveniente dalla galleria di S. Barbara dell'Argentiera presso Val di Castello; ma quei cristalli non si prestarono nè a misure goniometriche, nè allo studio delle geminazioni. In seguito nessun altro parlò della bournonite di Val di Castello. Di bournonite italiana solo il Millosevich ha descritto recentemente [3] alcuni cristalli provenienti dalle miniere del Sarrabus, che sogliono presentarsi in gruppi cruciformi di quattro

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia del R. Istituto di Studî Superiori di Firenze.

(2) Boll. Comit. Geol. Italiano, 1871, pag. 164 e Miner. della Toscana, 1873, II, pag. 335.

(3) *Appunti di mineralogia sarda. Bournonite del Sarrabus.* Rend. R. Acc. Lincei. Roma, 1906.

individui, nei quali egli ha riconosciuto le forme {100}, {010}, {001}, {110}, {320}, {011}, {111}, {121}, {112}.

Io ho avuto la fortuna di trovare nuovi cristalli di bournonite atti a buone misure cristallografiche. Questi trovati da me non sono della galleria di S. Barbara (dove non ho trovato altra bournonite), ma sono invece della galleria della Fontana (740 m. sul livello del mare), fra i Quattro Metati e S. Anna (1).

Giacimento. — Oltrechè per la rarità della bournonite in Italia, mi pare che questa della galleria della Fontana presenti uno speciale interesse anche per le sue condizioni di giacimento.

L'ingresso della galleria è scavato nel calcare cavernoso; ma poi la galleria penetra nel sottostante schisto, segnato nella Carta del Comitato Geologico come sericitico (Trias sup.), il quale, come è noto, è a sua volta sovrapposto agli schisti paleozoici, in cui sono incise le gallerie del Bottino.

Entrando nella galleria della Fontana, dopo pochi passi comincia una discenderìa molto ripida, in fondo alla quale si aprono due gallerie, una a sinistra, in direzione del Bottino, l'altra in avanti, un po' a destra; questa ultima, dopo una trentina di metri, volge a NNO e, dopo altri pochi metri si dirama in tre vie, delle quali quella diretta a NO conduce, in pochi passi, al giacimento della bournonite. Ivi la galleria presenta la vôlta, e in parte anche la parete alla destra di chi vi arriva, tappezzati di minuti cristallini bianchi, gialli e rosso-bruni, molto lucenti e molto freschi di *Calcite*, *Mesitina*, *Siderite* e carbonati affini. Predominano i gialli, ma anche i bruni vi sono abbondanti.

Siccome queste gallerie sono state scavate (in parte dagli antichi Etruschi, in parte nel Medio Evo e, in minor parte, anche in tempi recenti) seguendo sempre i filoncelli metalliferi, oggi, che i filoncelli, colla loro matrice, sono vuotati, vôlta e pareti mostrano al nudo la roccia incassante, salvo che incrostazioni formatesi posteriormente ce la nascondano. Alla Fontana la roccia è lo schisto sopraricordato, sfaldabile con facilità parallelamente o quasi alla vôlta della galleria. Vôlta e pareti non portano qui traccia della ganga del filone, nè dei minerali metalliferi in esso contenuti; non barite, non galena, non calcopirite, i quali sono appunto i minerali che di qui si estraevano. Le cristallizzazioni dei carbonati suddetti tappezzano, come incrostazioni, la galleria, seguendo le sinuosità della vôlta e della parete; i cristalli hanno abito romboedrico, faccie storte e lucenti, e dimensioni fra 2 e 3 mm. Qualche limpido cristallino di *Gesso* e qualche masse-

(1) Debbo alla cortesia del proprietario delle miniere di Val di Castello, sig. Daniele Gemignani, l'aver potuto visitare più volte quelle miniere. E qui mi è grato esprimergli la mia gratitudine.

rella di *Malachite* si trovano in mezzo ad essi. Più raramente in mezzo *ed anche sopra* ai carbonati si trovano cristalli di *Bournonite* (1).

Dalle cose dette mi pare che sorga spontaneo di ritenere molto probabile l'origine secondaria di queste formazioni. Un dubbio forse potrebbe affacciarsi e cioè che in questo luogo esistesse una cavità naturale e che l'attuale vôlta, colle sue cristallizzazioni, sia proprio una parete di quella cavità; ciò forse troverebbe appoggio nel fatto che ivi la galleria è alquanto allargata ed irregolare. Ma queste irregolarità sono comuni nelle gallerie di Val di Castello, e, d'altra parte, sembra strano che i lavori di escavazione della galleria e di trasporto del materiale in un ambiente così angusto e basso, non abbiano, in tanti secoli, sciupato minimamente questi cristalli (quelli di Bournonite son fragilissimi) tuttora freschi ed intatti.

Il fenomeno, del resto, è frequente per quel che riguarda i carbonati; è, forse, nuovo per la bournonite, la quale suole invece trovarsi come materiale di filone associata con solfuri e solfosali di prima formazione, come a Kapnik, a Neudorf (giacimento citato anche da Breithaupt quale esempio di paragenesi di bournonite con quarzo, siderite, galena, calcopirite), in Cornovaglia ecc. Ma, l'aver trovato qualche cristallo di bournonite impiantato sopra i cristalli di mesitina, porta a concludere che, se i carbonati si son formati, come pare evidente, dopo l'esistenza della galleria, lo stesso deve dirsi della bournonite.

Forme. — I cristalli di bournonite sono tabulari secondo }001{ e con dimensioni lineari di 3-5 mm.; sono ricchi di faccie tutte liscie, dotate di lucentezza metallica e molto somiglianti fra loro per aspetto fisico.

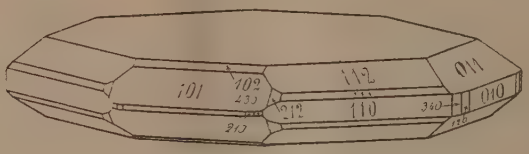


Fig. 1.

Le forme da me accertate sono le seguenti:

a {100}	*m* {110}	*o* {101}	*n* {011}	*y* {111}
b {010}	*e* {210}	*x* {102}		*u* {112}
c {001}	*f* {120}			*s* {212}
	ϑ {430}			
	ω {340}			

(1) Per gentilezza del prof. G. D'Achiardi ho potuto esaminare l'unico campione di

La forma più sviluppata è sempre la c; tengono dietro, per sviluppo, le forme m, u, o, n; poi y, s; e poi le altre.

Confrontando questo risultato con quello di A. D'Achiardi, il quale, parlando dei cristalli di S. Barbara dice che « sembrano composti dall'unione di due domi (forse 011 e 101) e dai pinacoidi 100, 010, 001, essendo la base prevalente per la sua grande estensione », pare che i cristalli di S. Barbara e quelli della Fontana si presentino con abito affatto diverso; infatti, mentre egli osservò la presenza dei pinacoidi e non quella del prisma, nella bournonite della Fontana esistono invece insieme i pinacoidi e il prisma, con grandissima predominanza di questo su quelli. Ma forse anche si può invece supporre che i cristalli delle due località abbiano abito somigliante, riflettendo che i cristalli avuti dal D'Achiardi non erano atti a misure, tanto che egli saviamente dice solo che *sembrano* ecc. Ora è noto che può con facilità confondersi nella bournonite la forma {110} colla coppia di forme {100} {010}, (e solo determinazioni goniometriche possono in molti casi essere decisive), sia perchè in varie località, note come giacimenti di bournonite, suole talvolta avere predominanza la forma {110} sui pinacoidi {100}, {010}, tal'altra invece suole avvenire il contrario; sia, sovrattutto, per via delle frequenti poligeminazioni, giacchè, come osserva anche il Miers (1), l'angolo di due faccie di {110} di un individuo può essere di 86°,20′ o di 93°,40′ e gli stessi valori si trovano tra faccie di {100} e {010} esistenti rispettivamente in due individui geminati; così pure l'angolo di due faccie di {110} di due individui geminati, che è 7°,20′ si può ritrovare anche fra due faccie rispettivamente dei due detti pinacoidi nel caso di una trigeminazione. Valga ad es. il *Rädelerz* di Kapnik, in cui l'angolo di 7°,20′ è stato da Hessemberg (2) attribuito a due faccie di {110}, mentre il Miers lo attribuisce a due faccie rispettivamente di {100} e {010}.

Il seguente prospetto di valori angolari rivela una piccola divergenza fra i valori calcolati dalle costanti del Miller ed i valori osservati. Ma, come osserva Miers (l. c., pag. 67), nella bournonite tali divergenze sono frequenti anche fra cristalli di una stessa località e solo mediante un grande numero di misure su molti cristalli suole avvenire di avvicinarsi alle costanti del Miller. Ma io avevo a disposizione un troppo scarso materiale e perciò non ritenni opportuna la determinazione di nuove costanti

---

bournonite della galleria di S. Barbara (ora nel Museo di Pisa), il quale differisce non poco dai miei; esso è formato da una piccola massa di siderite con barite, che reca impiantati alcuni cristalletti assai imperfetti di bournonite e, da una parte, serba traccia dello schisto, a cui evidentemente la massa stava attaccata.

(1) A. H. Miers, *The crystallograhy of Bournonite*. Min. Mag. a. Journ. of London, VI, 1886.

(2) Mineralogische Notizen, V, pag. 32.

Spigoli misurati	N.	Valori estremi	Medie	Valori calcolati
100:110	3	43°01′ -43°11′	43°05′	43°10′
010:110	2	46.39 -46.39	46.39	46.50
110:210	1	—	18.11 ca	18.02
110:120	1	—	18.33	18.46
110:430	1	—	8.14	8.02
110:340	1	—	8.26	8.11
100:101	2	46.25 -46.30	46.27.30	46.17
101:102	2	17.31 -18,01	17.46	18.10
010:011	3	47.37 -48.00	47.45	48.06 .45
111:110	7	37.11 -37.53	37.28	37.20
110:112	4	56.43 -56.51	56.45	56.45
212:001	1	—	46.39	46.34
212:101	2	17.51 -17.55	17.53	15.57 .30

Geminati. — Il caso più semplice di geminazione nella bournonite è quello di due cristalli uniti per justaposizione con piano di geminazione secondo {110}; la quale poi, per ripetizione in posizione parallela, dà frequentemente luogo a geminazioni polisintetiche.

Ma nei casi più complessi di poligeminazioni cruciformi e rotiformi non sempre è facile formarsi un criterio esatto e completo di esse. Così ad es. il Rädelerz di Kapnik presenterebbe, secondo Zirkel e Sadebeck, due gemini compenetrantisi, a ciascuno dei quali sono uniti in geminazione altri individui; mentre, secondo Hessemberg e secondo Peck, si avrebbero non due gemini, ma due coppie di gemini in justaposizione; secondo Miers si sarebbe in presenza di una poligeminazione radiale, formata da una successione di cristalli justaposti, con piani di geminazione alternativamente paralleli all'una od all'altra coppia di faccie di {110}.

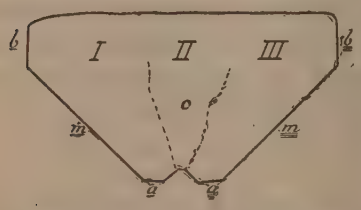


Fig. 2.

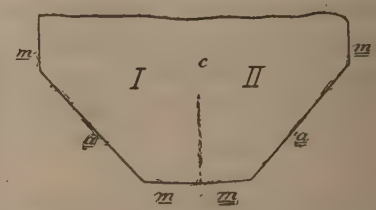


Fig. 3.

Esaminando i gruppi delle figg. 2 e 3, si vede subito che questi geminati di Val di Castello possono spiegarsi come justaposizioni.

Il gruppo della fig. 2, mostra evidenti due cristalli, I e III, i quali non sono uniti in geminazione secondo {010}, come sembra a primo sguardo, perchè le faccie $\underline{b}$, $\underline{\underline{b}}$ non sono parallele, ma fanno un angolo di circa 187°,20′; le faccie $\underline{a}$, $\underline{\underline{a}}$ fanno perciò un angolo di circa 7°,20′ (verificato al goniometro) e quindi è da escludere anche il caso di una semplice geminazione secondo {110}, la quale darebbe invece $\widehat{\underline{a}\,\underline{\underline{a}}} = 3°,40'$. Mi pare che la cosa possa spiegarsi ammettendo i cristalli I e III legati coll'intermezzo di un cristallo II geminato con ambedue e precisamente col cristallo I secondo una coppia di faccie di {110} e col III secondo l'altra coppia. Questa combinazione è frequente nella bournonite, come ad es. ha riscontrato il Peck (1) in bournoniti del Přibram, di Horhausen, ecc. Nel gruppo ora descritto, che è incompleto essendo impiantato sopra un cristallo di mesitina, il cristallo II non appare in modo evidente; ma l'ampia rientranza fra le faccie $\underline{a}$, $\underline{\underline{a}}$, e le suture di geminazione visibili sulla faccia *c* ne rendono probabile l'esistenza.

La fig. 3 mostra un altro gruppo; in questo è evidente la legge di geminazione, che è quella abituale secondo {110}; è da notare che mentre nel gruppo della fig. 2 sono appena visibili le faccie di {100} e ben visibili quelle di {010}, qui invece sono esterne e in evidenza le faccie di {100} e non visibili quelle di {010}.

Aggiungiamo infine che i due gruppi ora descritti sono in realtà un poco più complessi di quanto sopra è detto, inquantochè i due cristalli aggruppati sono a loro volta composti di altri individui. La cosa è specialmente visibile esaminando le faccie di }110{ e le altre della zona $[1\bar{1}0]$; una faccia di {110} ad es. dà al goniometro più riflessi, e, corrispondentemente, si osserva che essa è in realtà costituita da più faccie che si succedono formando angoli di pochi gradi, ora sporgenti, ora rientranti. Per quanto io abbia accuratamente misurato questi angoli, nulla di concreto ne so dedurre; sembra solo che ciò costituisca una conferma di quanto fu già osservato da v. Rath (2) e da Miers (l. c.), essere cioè frequenti nella bournonite associazioni quasi parallele di cristalli, le cui faccie {001} sono però parallele.

L'altra tendenza, già constatata nei cristalli di Herodsfoot e di Kapnik, ad avvolgimenti elicoidali, non fu ancora osservata nella bournonite di Val di Castello.

(1) F. B. Peck, *Beitrag zur krystallographischen Kenntnis des Bournonit*, etc. Zeit. f. Kryst. von Groth, XXVII, 1897, pag. 299.

(2) *Ueber eine seltsame Verwachsung von Bournonit-Krystallen*. Zeit. f. Kryst. u. Min., 1877, I, pag. 602.

Mineralogia. — *Studio microscopico della meteorite caduta a Vigarano Pieve presso Ferrara. nel gennaio 1910.* Nota di Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Struever.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia. — *Il tempo di reazione sull'alta montagna* (1). Nota del dott. Alberto Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

In un'altra pubblicazione studiai i disturbi funzionali che si manifestano nel sistema nervoso centrale degli animali sottoposti a fortissime rarefazioni, e dimostrai, che questi disturbi non sono sempre gli stessi nelle diverse razze, e specie di animali; ma che « i sintomi di malessere, negli animali meno evoluti sono specialmente sintomi di eccitamento e riguardano la sfera midollare, mentre che negli animali più evoluti e nell'uomo, sono specialmente di depressione ed interessano in prevalenza la sfera cerebrale ».

Nelle suddette esperienze, fatte colla campana pneumatica, si raggiungevano delle rarefazioni di $^1/_4$, $^1/_5$ di atmosfera; rarefazioni tanto forti non si hanno sulle nostre montagne più alte, perciò quivi le alterazioni del sistema nervoso centrale sono molto meno evidenti e spesso apparentemente anche mancanti. Per mettere in evidenza i disturbi funzionali anche piccoli, esistenti nel sistema nervoso centrale dell'uomo durante il suo soggiorno a grandi altezze, il metodo migliore è di determinare il tempo di reazione alle diverse sensazioni.

Misurando il tempo di reazione noi giudichiamo sperimentalmente e obiettivamente dell'attività dei centri superiori. Vero è che il tempo di reazione non è un fenomeno semplice e dipende da varî fattori: ma fra questi il fattore psichico è certamente il più importante. Il tempo perduto dai centri per trasformare la sensazione prodotta dall'eccitamento centripeto in impulso motore lungo i nervi di moto, è maggiore che il tempo perduto nella trasmissione dell'impulso stesso lungo i nervi di senso prima e di moto poscia. Il periodo latente della contrazione muscolare (la quale noi consideriamo come indice dell'avvenuta percezione), lo stadio latente dello stimolo di senso nell'organo periferico, il tempo di inerzia degli apparecchi e di tutto il sistema, sono fattori secondarî, e probabilmente immutabili nelle diverse esperienze.

(1) Dai Laboratorî scientifici A. Mosso, sul monte Rosa.

Nelle ricerche che ora descriverò, mi sono limitato allo studio del tempo di reazione alle sensazioni acustiche e luminose, e al tempo di discernimento fra due diverse sensazioni acustiche. Le esperienze vennero fatte a Torino (240 m.), al Colle D'Olen (3000 m.) e alla Capanna Regina Margherita (4560 m.). Le prime ricerche furono incominciate nell'estate 1908 al Colle D'Olen e alla Capanna Regina Margherita ed in queste ebbi come collaboratore il dott. G. Ganter, poi esse furono completate nell'estate 1909. Nelle determinazioni fatte all'Olen nel 1908, si ottennero come valori del tempo di reazione, delle cifre molto alte, per le sensazioni acustiche in media 0,250 minuti secondi e per le sensazioni luminose 0,250. Essendo questi valori molto superiori ai valori ottenuti a Torino, alla Capanna Regina Margherita, e a quelli avuti l'anno dopo nuovamente all'Olen, dubitammo che essi non fossero giusti, e che vi fosse stata una causa di errore, perciò non se ne tenne alcun conto.

Il tempo di reazione fu determinato col metodo cronoscopico. Non starò a descrivere la tecnica usata e il dispositivo, essendo già il metodo cronoscopico a tutti noto; dirò soltanto che come stimoli acustici ci servimmo del rumore fatto chiudendo improvvisamente con forza lo stesso tasto elettrico che serviva da interruttore nel circuito dell'orologio di Hipp. Come stimolo luminoso ci servimmo dell'illuminazione improvvisa di un tubo di Geissner, visibile a traverso un vetro colorato che poteva essere o rosso o verde.

Per fare le determinazioni del tempo di discernimento oltre al rumore di chiusura del tasto, si facevano altri rumori, percuotendo un martello sul tavolo. Questi rumori si succedevano in modo vario e irregolare e la persona in esperimento doveva reagire soltanto agli stimoli acustici prodotti dal tasto. È noto che in tali condizioni il tempo di reazione è molto più lungo, poichè al semplice processo mentale di percezione, si aggiunge l'atto intellettuale di distinguere l'uno stimolo dall'altro, v. Kries e Auerbach [1] hanno dimostrato che il tempo di discernimento è più breve quando il tono degli stimoli acustici è alto, nel nostro caso non si può specificare come fosse il tono trattandosi di rumori, ma tenendo presente il fatto suddetto ebbi cura che in tutte le esperienze il rumore fosse sempre lo stesso.

Nessun segnale di « attenti » veniva dato prima di fare lo stimolo sensitivo, ma succedendosi questi regolarmente, la persona in esperimento poteva benissimo concentrare la sua attenzione al momento in cui doveva succedere lo stimolo.

Le esperienze vennero generalmente fatte al mattino, dopo due ora circa dalla prima colazione, essendo ben riposati e tranquilli. Le esperienze alla Capanna Regina Margherita furono incominciate nello stesso giorno dell'ascensione. La salita fu compiuta in una sola tappa dall'Olen alla Capanna Mar-

[1] v. Kries und Auerbach. *Die Zeitdauer einfacher psychischer Vorgange, Dubois'*, Archiv für Phys., 1877, 297.

gherita (1560 m. di dislivello) ma senza grande sforzo, essendo la neve buonissima ed essendo tanto io che il dott. Ganter ben allenati all'alta montagna.

Nella tabella seguente sono segnati tutti i valori ottenuti nelle diverse serie di esperienze, eccetto quelli fatti all'Olen nel 1908. Ogni valore della tabella è la media aritmetica di 15-20 determinazioni fatte di seguito. I tempi di reazione che risultavano eccessivamente lunghi per evidente disattenzione del soggetto, furono eliminati dalle medie.

Dopo ogni esperienza l'orologio di Hipp veniva controllato coll'apparecchio a caduta, così i valori ottenuti del tempo di reazione furono successivamente corretti secondo i valori assoluti in minuti secondi forniti dall'apparecchio a caduta. Il controllo, coll'apparecchio a caduta, era in queste esperienze doppiamente necessario, per accertarci che durante il trasporto degli apparecchi sino all'Olen coi muli, e sino alla Capanna Margherita coi portatori, essi non si fossero in qualche modo guastati.

Tempo di reazione a Torino (Aggazzotti, 1908 e 1909)

Data	Sensazioni acustiche	Sensazioni luminose		Tempo di discernimento	Durata del discernim.
		verdi	rosse		
8-I-1908	0,117	0,148	0,152	0,224	0,107
9- » - »	0,135	0,144	0,150	0,225	0,095
11- » - »	0,119	0,148	0,161	0,225	0,116
12- » - »	0,120	0,152	0,158	0,229	0,119
12-II-1909	0,118	0,155	0,152	0,130	0,126
14- » - »	0,124	0,150	0,152	0,130	0,096
16- » - »	0,122	0,150	0,159	0,221	0,099
Media	0,121	0,149	0,153	0,225	0,105

al Colle d'Olen (Aggazzotti, 1909)

17-VIII-1909	0,130	0,165	0,160	0,224	0,094
18- » - »	0,131	0,138	0,152	0,220	0,089
19- » - »	0,129	0,161	—	0,222	0,093
19- » - »	0,126	0,145	0,158	0,229	0,103
20- » - »	0,127	0,174	0,145	0,219	0,092
23- » - »	0,120	0,150	0,145	0,221	0,091
26- » - »	0,136	0,154	0,162	0,221	0,085
27- » - »	0,134	0,148	0,157	0,226	0,092
	0,129	0,154	0,154	0,221	0,092

alla Capanna Regina Margherita (Aggazzotti, 1908)

18-VIII-1908	0,122	0,190	0,171	0,222	0,100
19- » - »	0,140	0,167	0,171	0,230	0,090
19- » - »	0,125	0,188	0,191	0,222	0,097
20- » - »	0,140	0,170	0,182	0,223	0,083
	0,141	0,178	0,178	0,224	0,093

(Ganter, 1908)

18-VIII-1908	0,124	0,163	0,163	0,188	0,064
19- » - »	0,141	0,174	0,164	0,192	0,051
19- » - »	0,117	0,175	0,178	0,194	0,077
20- » - »	0,122	0,179	0,175	0,184	0,052
	0,128	0,172	0,170	0,189	0,064

Se confrontiamo i risultati ottenuti a Torino, all'Olen e alla Capanna Regina Margherita, noi vediamo che il tempo di reazione, sia alle sensazioni acustiche che luminose, è sull'alta montagna lievissimamente cambiato. Al Colle d'Olen il tempo di reazione alle sensazioni acustiche è di 8 millesimi di secondo più lungo che a Torino; il tempo di reazione alle sensazioni luminose di color verde 5 millesimi di secondo più lungo e quelle di color rosso 1 millesimo. Alla Capanna Regina Margherita il tempo di reazione alle sensazioni acustiche è 10 millesimi di secondo più lungo che a Torino, quello per le sensazioni luminose verdi 29 e per le rosse 25 millesimi di secondo. Non mi è stato possibile mettere in evidenza una diversa durata del tempo di reazione fra le sensazioni luminose verdi e rosse, come si vede dai valori della tabella. È noto che i diversi sperimentatori non sono d'accordo sul tempo di reazione alle diverse sensazioni.

Il tempo di discernimento fra due sensazioni acustiche non si modifica sull'alta montagna, esso rimane in media 22 centesimi di secondo come a Torino. La durata del discernimento, calcolata sottraendo il tempo di reazione senza discernimento dal tempo di reazione con discernimento, assume valori lievemente più bassi sull'alta montagna. Non si può affermare che ciò stia in relazione col fatto facile ad osservare che spesso le persone che soggiornano nelle capanne sulle alte montagne mostrano un carattere più eccitabile del solito. Questo fatto si verifica soltanto in quelle persone che non sono troppo affaticate dall'ascensione e che non soffrono mal di montagna; in quest'ultimo caso, al contrario, noi troviamo una marcatissima depressione nervosa, con apatia e indifferenza completa a qualsiasi stimolo morale, a qualsiasi incitamento. È noto come questo stato di profondo torpore nervoso riesca spesso fatale agli alpinisti nelle difficili ascensioni sulle alte mon-

tagne, perchè perdono ogni energia e sopraffatti dall'avvilimento, si lasciano morire di freddo sulla neve o sul ghiaccio, anzichè tentare di superare l'ostacolo con un ultimo sforzo o riprendere la via del ritorno.

Già nell'estate del 1906 il prof. Durig con alcuni collaboratori (1) aveva fatto alla Capanna Regina Margherita delle osservazioni sulla durata dei più semplici processi psichici, misurando il tempo di reazione alle sensazioni acustiche e la durata del tempo di discernimento. La relazione di queste esperienze fu pubblicata solo molto più tardi (1909), e quando faceva le mie esperienze sul tempo di reazione, non sapevo che questo fosse già stato oggetto di studio sull'alta montagna. Le esperienze del prof. Durig furono fatte col Neuramoebimeter di Exner (2) e il risultato ottenuto si avvicina molto al nostro, infatti egli conclude che l'alta montagna non ha un'evidente influenza sui nostri processi psichici.

Negli individui colpiti da male di montagna è probabile che il tempo di reazione e anche il tempo di discernimento siano molto più lunghi di quello riscontrato all'Olen e alla Capanna Regina Margherita nelle persone in riposo; gli individui con mal di montagna, in generale, oltre l'azione dell'aria rarefatta, risentono gli effetti di un grave affaticamento generale di tutto il corpo. La stanchezza se è lieve abbrevia il tempo di reazione, mentre se è profonda lo rallenta, unitamente a tutti gli altri fenomeni psichici, memoria, immaginazione, attenzione.

Poichè, durante il mio soggiorno al Colle d'Olen, avevo spesso l'occasione di fare lunghe marcie, ho creduto interessante anche di vedere se il tempo di reazione si modificasse in modo rilevante dopo la fatica sull'alta montagna.

In una di queste esperienze facemmo con alcuni colleghi 21 ore di marcia in due tappe e nello spazio di 36 ore andando dall'Olen a Macugnaga e ritornando il giorno dopo all'Istituto. Arrivammo tutti molto stanchi, sebbene fossimo allenati, giacchè da un mese ci trovavamo al Colle D'Olen e avevamo fatte molte altre marcie e ascensioni. Partimmo alle 6 del mattino dall'Istituto A. Mosso (3000 m.) e arrivammo a Macugnaga (1300 m.) alle 15, avendo passato prima il vallone di Bors (2000 m.) e poi valicato il passo del Turlo (3100 m.). Il giorno dopo partimmo alle 5 del mattino da Macugnaga per il ritorno e, cambiando strada, risalimmo il ghiacciaio delle Loccie (3600 m.) e raggiungemmo nuovamente l'Istituto alla sera alle 19, dopo essere discesi prima sino a 2000 metri circa, per passare il vallone

(1) A. Durig, *Physiologische ergebnisse der im Jahre 1906 durchgefuhrten Monte Rosa-expedition (Ueber die einfacher psychischer Vorgange unter den Einflusse des Höhenklimas)*; H. Reichel, *Denkschriften der Kais.* Akademie der Wissenschaften, Wien (1909) Bd. LXXXVI.

(2) S. Exner, *Experimentelle Untersuchungen der einfachsten psichischen Processe*, Pflüger's Archiv, 7, 601, (1873).

Sesia. La marcia fu fatta portando nel sacco da montagna da 5-6 kg. di carico. Un ora dopo l'arrivo, essendomi prima un po' rifocillato e avendo bevuto una tazza di thè caldo, feci una serie di 20 determinazioni del tempo di reazione ottenendo i seguenti valori:

Sensaz. acustiche	Sensaz. luminose verdi	Sensaz. luminose rosse	Tempo di discernim.
0,190	0,225	0,219	0,299

Come si vede il tempo di reazione alle sensazioni acustiche e visive è molto più lungo che in condizioni normali e in riposo; così dicasi anche del tempo di discernimento. Non avendo potuto fare al piano una marcia altrettanto lunga e faticosa, non posso dire se il tempo di reazione subisca anche qui per effetto della fatica, un così lungo ritardo.

Dopo le marcie di poche ore (3-4) non osservai mai al Colle d'Olen un rallentamento degli atti psichici, anzi verificai sempre un accorciamento che variava da 4-8 millesimi di minuto secondo, sia per le sensazioni acustiche, che per le visive. Le passeggiate fatte sul ghiacciaio, col riflesso anche fortissimo della neve nuova, non modificano in modo speciale il tempo di reazione alle sensazioni visive.

Concludendo, da queste esperienze noi abbiamo veduto che sull'alta montagna, quando l'organismo è in riposo, il tempo di reazione alle sensazioni acustiche e luminose è leggerissimamente aumentato: ma che esso diventa molto più lungo del normale nei casi in cui all'azione dell'aria rarefatta si aggiunge l'affaticamento.

La funzione del sistema nervoso centrale sull'alta montagna e nell'individuo riposato, non è quindi alterata in modo evidente, ma essa si turba profondamente solo nella fatica.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente Blaserna presenta alcuni fascicoli della « Rivista Chilena de Historia natural » offerti dal prof. Carlos E. Porter, e ne parla.

Il Socio Gatti offre una relazione del prof. A. Pirocchi « Sulla migliore utilizzazione del latte scremato nell'alimentazione dei vitelli » dando notizia dei risultati cui l'autore è pervenuto.

Il Segretario Millosevich presenta l'opera del prof. Baratta: « La catastrofe sismica Calabro-Messinese. Relazione alla Società Geografica italiana » e parla della sua importanza.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna dà notizia alla Classe delle adunanze tenute nella sede accademica dall'Associazione internazionale delle Accademie, di cui ricorda gli scopi, ponendo in rilievo la importanza sulle questioni trattate (sulle quali si riserba di presentare fra breve una relazione contenente i processi verbali delle adunanze) e l'alto e sereno accordo che si mantenne in tutte le discussioni.

Il prof. Gatti crede che sia dovere dell'Accademia di ringraziare il suo Presidente delle cure e dell'attività colle quali seppe far sì che le adunanze dell'Associazione riuscissero in modo perfetto, lasciando un gratissimo ricordo in tutti i Delegati stranieri intervenuti alla riunione di Roma.

Altre parole di congratulazione aggiungono il Presidente D'Ovidio e il Corrisp. Rivoira; il Socio Millosevich si rallegra a nome dell'Accademia col senatore Blaserna per la sua nomina a Corrispondente dell'Istituto di Francia.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 1° maggio 1910.

Alasia C. — L'equazione di Laplace. (Estr. dalla « Rivista di Fisica, Mat. e Sc. natur. », an. VIII). Pavia, 1907. 8°.

Ball R. — Contributions to the theory of Screws. (From the « Proceedings of the Royal Irish Academy », v. XXVIII). Dublin, 1910. 8°.

Del Guercio G. — Intorno a due nemici nuovi dell'olivo e alle gravi alterazioni che essi determinano. (Estr. dal « Redia », v. VI). Firenze, 1910. 8°.

Ejikmann P. H. — L'internationalisme médical. (Fondation pour l'internationalisme). Amsterdam, 1910. 8°.

Luiggi L. — Come dovrebbero esser migliorati i nostri porti. (Estr. dagli « Atti del Congresso veneto degli Ingegneri, 1908). Venezia, 1908. 8°.

Luiggi L. — Il faro di S. Martino della battaglia. (Lago di Garda). s. l., 1909. 8°.

Luiggi L. — I mezzi di raddobbo per navi esistenti nei porti italiani. (Estr. dagli « Annali della Società degli Ing. e Arch. italiani », an. 1908). Roma, 1908. 8°.

Luiggi L. — Le costruzioni marittime al principio del XX secolo. (Estr. dagli « Annali della Soc. degli Ingegneri e degli Architetti ital. », an. 1907). Roma, 1907. 8°.

Luiggi L. — Le opere marittime più adatte ai porti italiani. Roma, 1909. 8°.

Luiggi L. — Quel che ho veduto a Reggio e a Messina. Impressioni di viaggio. (Estr. dalla « Nuova Antologia », 1909). Roma, 1909. 8°.

Luiggi L. — Quel che ho veduto a Reggio e a Messina. (Estr. da « Conferenze e Prolusioni », anno II, n. 14). Roma, 1909. 8°.

Luiggi L. — Rapports entre les Mathématiques et l'art de l'Ingénieur. (Estr. dagli « Atti del IV Congresso internaz. dei Matematici », vol. III). Roma, 1909. 8°.

Martin L. — Étude comparée universelle synoptique en 57 langues des noms donnés aux dix premiers nobres dans tous les *Monuments scientifiques* à travers tous les siècles, depuis quatre mille ans avant Jésus Christ. Paris, 1907. fol.

Ribaga Cost. — Anisopsocus lichenophilus. Nuovo copeognato trovato in Italia. (Estr. dal « Redia », v. VI). Firenze, 1910. 8°.

Roncagli G. — La marina libera e il premio di traffico. (Estr. dalla « Nuova Antologia », 1909). Roma, 1909. 8°.

Roncagli G. — Il premio di traffico. (Estr. dalla « Rivista Marittima », 1909). Roma, 1909. 8°.

Silvestri F. — Contribuzioni alla conoscenza degli insetti dannosi e dei loro simbionti. I. Galerucella dell'olmo. (Galerucella luteola F. Müller). (Estr. dal « Bollettino del Lab. di Zool. della R. Sc. sup. d'Agr. di Portici », v. IV). Portici, 1910. 8°.

Silvestri F. — Metamorfosi del Cybocephalus rufifrons Reitter, e notizie sui suoi costumi. (Estratto dal « Bollettino del Laboratorio di Zoologia gener. e agr. della R. Scuola sup. d'Agr. di Portici », v. IV). Portici, 1910. 8°.

Thiele J. — Zu Jakob Volhard's Gedächtnis. s. l. e s. d. 8°.

E. M.